Ueber

die gasvolumetrische Bestimmung

der Chromsäure,

des Chromoxyds und der Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Heinrich Lübcke

aus Glückstadt.

München 1891.

Ueber

die gasvolumetrische Bestimmung

der Chromsäure,

des Chromoxyds und der Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Heinrich Lübcke

aus Glückstadt.

München 1891.

Druck von J. J. Augustin in Glückstadt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocent Dr. A. Baumann, auf dessen Anregung und unter dessen freundlicher Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, für die jederzeit mir bereitwilligst ertheilten Rathschläge im Verlauf dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen. Gleichzeitig erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Ernst Ebermayer für das meinen Studien und Arbeiten entgegengebrachte Interesse aufs herzlichste zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0092

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Einleitung.

I. Untersuchungen über das Verhalten der Chromsäure in saurer Lösung gegen Wasserstoffsuperoxyd:

1. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart nur einer Mineralsäure . . . 14—15
   a. bei Gegenwart von Schwefelsäure . . . . . 15—24
   b. bei Gegenwart von Salpetersäure . . . . . 24—28
   c. bei Gegenwart von Salzsäure . . . . . 29—31
2. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart zweier Mineralsäuren . . . . 31—32
   a. bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salpetersäure . . . . . 32—34
   b. bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure 34—36
3. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und einem Nitrat oder Chlorid 36
   a. bei Gegenwart von Schwefelsäure und Nitraten 36—40
   b. bei Gegenwart von Schwefelsäure und Chloriden 40—42
4. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäure, bezw. Essigsäure und Schwefelsäure . . . . . 42—44
5. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart von Bernsteinsäure und Schwefelsäure . . . . . 44—45
6. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart von verschiedenen organischen Substanzen . . . . . 45—49

Kurzes Resumé . . . . . 49—50

II. Chromsäure-Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd . . . 50—57

III. Chromoxyd-Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd . . . . 58—67

IV. Schwefelsäure-Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd . . 68—83

Einleitung.

Sehen wir die Literatur über das Verhalten der Chromsäure gegen Wasserstoffsuperoxyd nach, so finden wir, dass die Kenntniss desselben sehr weit zurückreicht.

Die ersten Mittheilungen hierüber stammen von Barreswil[1]) in Paris aus dem Jahre 1847. Derselbe sagt, dass, wie jetzt allgemein bekannt, die Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd einen in Wasser und Aether mit intensiv indigblauer Farbe löslichen Körper giebt, der nach einiger Zeit unter Abgabe von Sauerstoff in Chromoxyd übergeht.

Eine Arbeit desselben Autors[2]) behandelt die Ueberchromsäure. In dieser Mittheilung legt er dar, dass er beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen von Chromsäure und von Wasserstoffsuperoxyd eine lebhafte Sauerstoff-Entwickelung, bei verdünnten Lösungen eine anfangs prächtig blaue Färbung, dann ebenfalls aber eine langsame Sauerstoff-Entwickelung beobachtet habe. Er fand, dass für je 1 Molekül Chromsäure (CrO_3) 4 Atome Sauerstoff frei werden, und nahm für das Anhydrid der als Zwischenproduct entstehenden blauen löslichen Verbindung die Formel Cr_2O_7 an, weil der Rückstand nach der Entwickelung des Sauerstoffs keine Chromsäure, sondern nur Chromoxyd enthielt. Er mass

[1]) Annales de Chimie et de Physique, 1847, troisième Série, T. 20, p. 364: „Memoire sur un nouveau çomposé oxygéné du Chrome".

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, 1847, Bd. LXIIII, S. 275.

bei der Analyse das aus einer gewogenen Menge sauren chromsauren Kalis entwickelte Sauerstoff-Gas und berechnete hieraus die Formel der neuen Säure zu Cr_2O_7.

Auf 0,5 g K_2O, 2 CrO_3 erhielt er 150—157 CC. Gas.

$$K_2O, 2\,CrO_3 + 2\,HCl + O = 2\,KCl + H_2O + Cr_2O_7;$$

$$Cr_2O_7 + 3\,HCl = Cr_2Cl_3 + H_3O_3 + O_4.$$

Salze dieser unbeständigen Säure wurden nur erzielt mit Chinin- und Strychnin-Lösungen, sowie mit vanadinsaurem Ammon.

Professor C. F. Schönbein[1]) wies nach, dass die Abgabe von Sauerstoff nur bei Gegenwart von anderen Säuren, z. B. SO_3 eine vollständige ist. Andernfalls scheidet sich eine gelbe Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd ab. Er sagt: „Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das Wasserstoffsuperoxyd schon für sich allein reducirend auf die gelöste Chromsäure einzuwirken vermag. Es entsteht in Folge dieser Reaction Chromoxyd, welches mit der noch vorhandenen unzersetzten Säure anfänglich das bekannte lösliche chromsaure Chromoxyd bildet. Bei fortgehender Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Lösung wird weitere Chromsäure zu Oxyd reducirt, in Folge dessen endlich eine in Wasser unlösliche Verbindung von Chromsäure (CrO_3) und Chromoxyd (Cr_2O_3) entsteht, gegen welche Wasserstoffsuperoxyd sich gleichgültig verhält. Das vorhin erwähnte gelbe Pulver ist diese Verbindung, und scheint das von Brandenburg schon beschriebene Oxyd zu sein.

Aus der Arbeit von H. Aschoff über die Ueberchromsäure „Beitrag zum Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen höhere Oxydationsstufen“ entnehmen wir, dass der Ueberchromsäure in der That die Formel

[1]) Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Jahrgang 1860, 2. Theil, 4. Heft, Seite 455.

Cr_2O_7 zukommt, die bereits Barreswil,[1]) wie oben angegeben, angenommen hatte. Aschoff bewies dies dadurch, dass die aus Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure erhaltene blaue Lösung von Ueberchromsäure gerade so viel Ferrosulfat oxydirt, dass der Verlauf der Reaction durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$Cr_2O_7 + 8\,FeSO_4 + 7\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4\,Fe_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O.$$

Erst im Jahre 1883 erscheinen weitere Veröffentlichungen über das Verhalten von Wasserstoffsuperoxyd gegen Chromsäure. Moissan[2]) theilt mit, dass die blaue Farbe der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd auf einer Verbindung CrO_3, H_2O_2 beruhe. Ueber das Verhältniss der Menge des frei werdenden Sauerstoffs zu der in der Lösung ursprünglich vorhandenen Chromsäure stellte er keine Versuche an.

Im Jahre 1889 veröffentlichte Adolf Carnot[3]) eine Mittheilung, in der er seine Erfahrungen angiebt, Chromsäure mit einer bestimmten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu titriren. Er lässt zu der verdünnten, schwach schwefelsauren Lösung die Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, welche gegen eine bekannte Chromsäure-Lösung eingestellt wird, eintröpfeln, bis auf weiteren Zusatz keine blaue Färbung mehr hervorgerufen wird. Diese Untersuchungen nahmen auf die Menge des hierbei frei werdenden Sauerstoffs ebenfalls keine Rücksicht.

Bald darauf machte Berthelot[4]) Mittheilungen

[1]) Annal. d. chim. et de phys., 1847, 3. sér. T. 20, p. 364.

[2]) Comptes rendus de l'académie des sciences 97, 96; Chem. Centralblatt 14, 587.

[3]) Comptes rendus 107, 948—49; Chem. Centralblatt 89. I. 181.

[4]) Comptes rendus 108. 24—31, 157—61, 477; Chem. Centralblatt 1890. 20. I.

über die Menge des Sauerstoffs, der bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Chromsäure entsteht. Er giebt an, dass beim Einfliessenlassen des Wasserstoffsuperoxydes zur Chromsäure bei Gegenwart von starken Mineralsäuren 6, dagegen von Chromsäure zu Wasserstoffsuperoxyd 8 Atome Sauerstoff frei werden auf 1 Molekül Dichromat oder 2 Moleküle Chromsäure (CrO_3). Er erklärt dies damit, dass im ersteren Falle die Chromsäure direct mit dem Superoxyd in Sauerstoff und Chromoxyd zerfällt, im letzteren Falle dagegen zuerst Ueberchromsäure entsteht, die dann mit dem weiteren Superoxyd ebenfalls in Chromoxyd, Sauerstoff und Wasser zerlegt wird. Im ersteren Falle würde die Reaction folgendermaassen verlaufen:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2O_2 = Cr_2O_3 + 6\,O + 3\,H_2O.$$

Im zweiten Falle verläuft die Reaction nach der Formel:

$$2\,CrO_3 + H_2O_2 = Cr_2O_7 + H_2O;$$

$$Cr_2O_7 + 4\,H_2O_2 = Cr_2O_3 + 8\,O + 4\,H_2O.$$

Zu Berthelot's Mittheilungen, dass die Zersetzung der Chromsäure nur bei Gegenwart von starken Mineralsäuren eine vollständige ist, ist zu bemerken, dass Schönbein, wie bereits oben angegeben, schon dies 1859 beobachtet hat. Im Uebrigen kann ich Berthelot's Versuche, die er mit neutraler Kaliumdichromat-Lösung und Wasserstoffsuperoxyd angestellt hat, bestätigen, dass nämlich unbegrenzte Quantitäten Wasserstoffsuperoxyd durch eine geringe Menge Dichromat in Sauerstoff und Wasser gespalten werden, wobei das Dichromat selbst keine Aenderung erleidet.

G. E. Davis hat diese Reaction auch zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes in Verwendung genommen. Allein nach den Versuchen von Allen sowohl als von Lunge[1]) scheint diese Zersetzung doch nicht

[1]) Chem. Ind. 1885, No. 6.

mit jener Zuverlässigkeit zu verlaufen, wie sie für quantitative Bestimmungen nöthig ist. Da die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds leicht und sicher mit Kaliumpermanganat — titrimetrisch und gasometrisch — gelingt, liegt auch gar kein Bedürfniss vor, statt dessen das Kaliumdichromat anzuwenden.

Seine neuesten Erfahrungen über das Verhalten der Chromsäure zu Wasserstoffsuperoxyd theilt Carnot[1]) mit. Er fand, dass nach Einwirkung der Chromsäure auf das Superoxyd die Chromsäure vollständig als Sesquioxyd vorhanden und eine entsprechende Menge Wasserstoffsuperoxyd zersetzt ist. Er lässt daher diese Reaction sowohl zur titrimetrischen Bestimmung des Chroms als auch des Wasserstoffsuperoxydes anwenden.

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris (3. sér.) 1, 275; Fresenius, Zeitschr. für analytische Chemie, 29. Jahrg., 1890, S. 335.

Auf Anregung des Herrn Privatdocent Dr. A. Baumann wurde nun nachfolgende Arbeit ausgeführt, um das Verhalten der Chromsäure und ihrer Salze gegen Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung eingehender kennen zu lernen und um zu ermitteln, unter welchen Umständen die Zersetzungserscheinungen genau nach stöchiometrischen Verhältnissen verlaufen.

Zunächst war die Angabe von Berthelot zu prüfen, welcher behauptet, dass die Sauerstoff-Abgabe verschieden ist, je nachdem man das Wasserstoffsuperoxyd zur Chromsäure-Lösung oder diese in das Wasserstoffsuperoxyd fliessen lässt.

Weiter scheint es von vornherein nicht gleichgültig zu sein, welche Säure man bei dieser Reaction zur Anwendung bringt.

Hinsichtlich der Salpetersäure ist bekannt, dass sie mit der Chromsäure eine Nitro-Verbindung nach Darmstädter[1]) bildet, welche möglicherweise den glatten Verlauf der Reaction stören kann. Ferner existirt ausser dem normalen salpetersauren Chromoxyd ($Cr_2(NO_3)_6 + 18\,H_2O$) nach den Untersuchungen von Loewel[2]) und Ordway ein basisch salpetersaures Salz ($Cr_2O(NO_3)_4 + 12\,H_2O$), dessen Bildung möglicherweise bei der Zersetzung einen besonderen Einfluss ausüben kann.

[1]) Deutsche chem. Ges. Ber. 4, 117 (Michaelis, anorg. Chemie, 2. Band, S. 1088).

[2]) Pharm. Centr. 1845, 580.

Die Salzsäure entwickelt bekanntlich mit der Chromsäure Chlor-Gas. Man durfte mit Bestimmtheit erwarten, dass bei Anwendung von concentrirter Salzsäure die Reaction nicht in der Weise vor sich geht, wie Aschoff sie angegeben hat.

Es war also nothwendig, sowohl hinsichtlich der Salpetersäure als der Salzsäure genaue Versuche über die Menge des frei werdenden Sauerstoffs unter verschiedenen Verhältnissen auszuführen.

Nachdem es gelungen war, die Bedingungen genau festzustellen, unter welchen die Chromsäure mit dem Wasserstoffsuperoxyd stets die gleiche Menge Sauerstoff entwickelt, so handelte es sich darum, diese Reaction für die quantitative, gasometrische Analyse zu verwerthen. Deswegen wurden nicht nur der Einfluss der Nitrate und Chloride auf den Verlauf der Reaction geprüft, sondern auch eine grössere Anzahl von Analysen bei Anwesenheit verschiedener, organischer Substanzen, vor allem Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Traubenzucker und Alkohol angestellt, welche häufig in den zu untersuchenden Lösungen vorzukommen pflegen.

Hierdurch sollte nicht nur die Grundlage geschaffen werden für die genaue Bestimmung der Chromsäure, des Chromoxyds und der Schwefelsäure, welche hier besprochen sind, sondern überhaupt für die Anwendung der Chromsäure und ihrer Salze in der gasvolumetrischen Analyse.

Bezüglich der nachfolgenden Versuche sei vorher erwähnt, dass bei denselben die „käufliche“ Wasserstoffsuperoxyd-Lösung angewendet wurde, die durchschnittlich 2,4 % reines Wasserstoffsuperoxyd enthielt. Die Stärke der Lösung wurde mit gesättigter Kaliumpermanganat-Lösung bei Gegenwart von 15 ccm verdünnter Schwefelsäure 1 : 5 (wie sie bei der ganzen

Arbeit angewendet ist) im Azotometer bestimmt. Es entwickelten 2 ccm der Wasserstoffsuperoxyd-Lösung[1]) bei einer Temperatur von 14° C. und einem Barometerstand von 728 mm (auf 0° reducirt) 35,3 ccm Sauerstoff-Gas:

$$1{,}281 \times 35{,}3 = 45{,}2193 \text{ mg O};$$

Gewicht eines CC.
Sauerstoff in mg.

$$O_2 : H_2O_2 = 45{,}2193 : x;$$
$$31{,}92 : 33{,}92 = 45{,}2193 : x;$$
$$x = 48{,}05 \text{ mg } H_2O_2.$$

Angew.: Gef.:

$$2 : 0{,}04805 = 100 : x; \; x = 2{,}40\,\% \; H_2O_2.$$

Ferner sei erwähnt, dass bei allen angewandten Lösungen die Molekular-Gewichte nach den Atomgewichts-Angaben von L. Meyer und K. Seubert berechnet wurden.

Mit Bezugnahme auf die Veröffentlichung des Herrn Dr. A. Baumann im 5. Heft der „Zeitschrift für angewandte Chemie", Jahrgang 1891, 1. März, folgen im Nachstehenden die Ergebnisse meiner Untersuchungen.

I. Theil.

Untersuchungen über das Verhalten der Chromsäure in saurer Lösung gegen Wasserstoffsuperoxyd.

1. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart nur einer Mineralsäure.

Wie man aus der Einleitung ersieht, wurde bisher bei der Zersetzung der Chromsäure mittelst Wasser-

[1]) Bei den folgenden Mittheilungen ist der Kürze halber nur Wasserstoffsuperoxyd angegeben.

stoffsuperoxyd auf die Art der Mineralsäure, von denen eine hierbei zugegen sein muss, wenig Rücksicht genommen. Es wurde hierzu theils Schwefelsäure, theils Salzsäure angewandt und Resultate erhalten, die unter einander sehr verschieden waren. Es war daher zunächst festzustellen, unter welchen Bedingungen bei Anwendung einer und derselben Mineralsäure die von den verschiedenen Autoren angegebene, theoretische Menge von Sauerstoff bei Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird.

a. Bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Da die verdünnte Schwefelsäure mit der Chromsäure sich vermischt, ohne eine Veränderung der letzteren zu bewirken, so erschien es am wahrscheinlichsten, dass mit dieser Säure die Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd am regelmässigsten verlaufen würde, und es erschien deshalb am geeignetesten, das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure zunächst bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure zu prüfen.

Für die im Folgenden aufgeführten Versuche wurde eine Lösung von reinstem, trockenen Kaliumdichromat bereitet, welche im Liter genau den hundertsten Theil des Molekular-Gewichtes in Grammen, d. i. 2,9468 g Dichromat, enthielt. In diese Lösung, die in verschiedenen, mit genau geprüften Pipetten abgemessenen Mengen zur Anwendung kam, wurde vor der Bestimmung eine bestimmte Menge Schwefelsäure zugegeben. Wenn die Zersetzung nach der von Aschoff angeführten Gleichung verläuft, so würde sich berechnen, dass zur Zersetzung von 0,29468 g Kaliumdichromat, woraus mit Wasserstoffsuperoxyd ca. 100 ccm Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt werden, 0,2295 g Schwefelsäure (H_2SO_4) nöthig sind. Wenn man also die im Laboratorium in der Regel

verwendete, verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) anwendet, so wären zur Zersetzung obiger Quantität Dichromat ungefähr 1,2 ccm nöthig. Es hat sich aber gezeigt, dass zur Erlangung befriedigender Resultate stets ein starker Ueberschuss von Schwefelsäure angewendet werden muss, ganz ähnlich, wie bei der gasvolumetrischen Titerstellung der Kaliumpermanganat-Lösungen erfahrungsgemäss stets viel mehr Schwefelsäure vorhanden sein muss, als die Zersetzungs-Gleichung verlangt.

Deswegen wurden bei Versuch 1—20 und 33—38 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und bei den anderen Versuchen No. 21—32 **20** ccm angewendet. Doch wäre auch für die Zersetzung grösserer Mengen Kaliumdichromat eine Menge von 10—15 ccm ausreichend gewesen.

Die Lösungen des Kaliumdichromats mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure wurde in den äusseren Raum des zum Knop'schen[1]) Azotometer, das von Dr. Paul Wagner[2]) verbessert wurde, gehörenden Entwickelungs-Gefässes gebracht. Dasselbe besteht bekanntlich aus einem gewöhnlichen Präparaten-Glas, in welches ein kleiner Glas-Cylinder eingeschmolzen ist. In den kleinen Glascylinder wurde 5—10 ccm Wasserstoffsuperoxyd gegeben. Ein Hauptgewicht wurde darauf gelegt, dass Gasmessröhre und Gasentwickelungsgefäss unter Wasser stehen, um sowohl vor als auch nach dem Versuch völlig gleiche Temperatur im Entwickelungsgefäss zu erzielen. Schwankungen führen zu grossen Fehlern. Deshalb wurde nach Einsetzung des Stopfens das Entwickelungsgefäss vor und nach der Entwickelung je 10 Minuten in den zum Azoto-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1886, 301.
[2]) Daselbst 13, 383; 15, 250.

meter gehörenden Wasserbehälter gestellt. Die Sauerstoff-Entwickelung selbst wurde in der Weise vorgenommen, dass die Kaliumdichromat-Lösung und das Wasserstoffsuperoxyd sogleich vollkommen vermischt wurden. Bei Beginn der Gasentwickelung wurde die Flüssigkeit nur gelinde, nach ungefähr einer Minute aber heftig geschüttelt, bis sich in der Gasmessröhre keine Volumen-Zunahme mehr zeigte. Die Zersetzung war unter diesen Umständen stets in 5 Minuten beendigt.

Hinsichtlich der Berechnung der Resultate ist zu bemerken, dass das entwickelte Gasvolum zunächst reducirt wurde auf 0° und 760^{mm} und Trockenheit mit den „Tafeln zur Gasometrie“ von Dr. A. Baumann, München 1885.

Hierauf wurde durch Multiplication der gefundenen Zahl mit 1,42908 (1 ccm Sauerstoff bei 0° und 760^{mm} = 1,42908 mg) das Gewicht des Sauerstoffs berechnet.

Mit Hülfe der von Vanino angefertigten Tabelle[1]) konnte diese Rechnung durch eine Multiplication ausgeführt werden.

Dann wurde festgestellt, wie viel auf 1 Molekül Chromsäure Gewichtstheile Sauerstoff sich entwickelt hatte. Durch Division der gefundenen Zahl mit 15,96 konnte dann die auf 1 Molekül frei werdende Anzahl Atome von Sauerstoff gefunden werden.

In den Versuchen 1—32 wurde bei der Zersetzung das Wasserstoffsuperoxyd in die Chromsäure-Lösung, in den Versuchen 33—38, welche zur Prüfung der Angaben von Berthelot ausgeführt wurden, wurde umgekehrt die saure Dichromat-Lösung in den kleinen Cylinder, das Wasserstoffsuperoxyd in den äusseren Raum gegeben. Berthelot will, wie schon oben

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 80.

erwähnt, gefunden haben, dass die Sauerstoff-Abgabe im ersteren Falle 6, im letzteren 8 Atome auf 1 Molekül Dichromat beträgt. Er giebt an, dass bei dem ersteren Vorgange 2 Chromsäure und 3 Wasserstoffsuperoxyd zusammen 6 Sauerstoff abgäben, bei dem letzteren dagegen die Chromsäure zuerst in Ueberchromsäure übergeführt würde, von der dann je 2 Moleküle mit 4 Wasserstoffsuperoxyd in Chromoxyd und 8 Sauerstoff zerfielen, was dem Verhältniss von 1 : 1,66 entspricht.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Versuch 1.

Angewendet: 0,029468 g Kaliumdichromat,
Temp. 19° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 10,3 ccm, entsprechend 12,86 mg Sauerstoff. Folglich kommen auf
1 Mol. CrO_3 **4,02** Atome Sauerstoff.

Versuch 2.

Angew.: Dichromat wie bei 1.
Temp. 19° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 10,4 ccm, entsprechend 12,99 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,06** Atome Sauerstoff.

Versuch 3.

Angew.: Dichromat wie bei 1.
Temp. 18° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 10,3 ccm, entsprechend 12,93 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,05** Atome Sauerstoff.

Versuch 4.

Angew.: Dichromat wie bei 1.
Temp. 18° C., Barom. 709 mm, entw. Gasvolum 10,4 ccm, entsprechend 12,73 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 5.

Angew.: Dichromat wie bei 1.
Temp. 18° C., Barom. 709 mm, entw. Gasvolum 10,4 ccm, entsprechend 12,73 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 6.

Angew.: Dichromat wie bei 1.

Temp. 19° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 10,3 ccm, entsprechend 12,86 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,02** Atome Sauerstoff.

Versuch 7.

Angew.: 0,058936 g Kaliumdichromat.

Temp. 18° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,86 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,05** Atome Sauerstoff.

Versuch 8.

Angew.: Dichromat wie bei 7.

Temp. 18° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,86 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,05** Atome Sauerstoff.

Versuch 9.

Angew.: Dichromat wie bei 7.

Temp. 13,5° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,0 ccm, entsprechend 25,54 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 10.

Angew.: Dichromat wie bei 7.

Temp. 13,5° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,0 ccm, entsprechend 25,54 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 11.

Angew.: Dichromat wie bei 7.

Temp. 13,5° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,0 ccm, entsprechend 25,54 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 12.

Angew.: Dichromat wie bei 7.

Temp. 13,5° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,0 ccm, entsprechend 25,54 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 13.

Angew.: 0,073670 g Kaliumdichromat.

Temp. 18° C., Barom. 709 mm, entw. Gasvolum 26,1 ccm, entsprechend 31,93 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 14.

Angew.: Dichromat wie bei 13.

Temp. 17° C., Barom. 709 mm, entw. Gasvolum 26,0 ccm, entsprechend 31,96 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 15.

Angew.: 0,088404 g Kaliumdichromat.

Temp. 18° C., Barom. 711 mm, entw. Gasvolum 31,3 ccm, entsprechend 38,40 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,01** Atome Sauerstoff.

Versuch 16.

Angew.: Dichromat wie bei 15.

Temp. 18° C., Barom. 712 mm, entw. Gasvolum 31,2 ccm, entsprechend 38,34 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 17.

Angew.: Dichromat wie bei 15.

Temp. 18° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 30,9 ccm, entsprechend 38,75 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,05** Atome Sauerstoff.

Versuch 18.

Angew.: Dichromat wie bei 15.

Temp. 18° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 30,9 ccm, entsprechend 38,75 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,05** Atome Sauerstoff.

Versuch 19.

Angew.: Dichromat wie bei 15.

Temp. 18° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 30,9 ccm, entsprechend 38,75 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,05** Atome Sauerstoff.

Versuch 20.

Angew.: Dichromat wie bei 15.

Temp. 18° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 30,6 ccm, entsprechend 38,37 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 21.

Angew.: 0,117872 g Kaliumdichromat.

Temp. 18° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 40,6 ccm, entsprechend 50,92 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 22.

Angew.: Dichromat wie bei 21.

Temp. 18° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 40,6 ccm, entsprechend 50,92 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 23.

Angew.: Dichromat wie bei 21.

Temp. 18° C., Barom. 723 mm, entw. Gasvolum 41,0 ccm, entsprechend 51,16 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 24.

Angew.: 0,147340 g Kaliumdichromat.

Temp. 18° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 51,0 ccm, entsprechend 63,85 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 25.

Angew.: Dichromat wie bei 24.

Temp. 18° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 51,0 ccm, entsprechend 63,85 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 26.

Angew.: 0,176808 g Kaliumdichromat.

Temp. 18° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 61,2 ccm, entsprechend 76,62 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 27.

Angew.: Dichromat wie bei 26.

Temp. 18° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 61,2 ccm, entsprechend 76,62 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 28.

Angew.: 0,235744 g Kaliumdichromat.

Temp. 18° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 81,4 ccm, entsprechend 101,91 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 29.

Angew.: Dichromat wie bei 28.

Temp. 18° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 81,5 ccm, entsprechend 102,03 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 30.

Angew.: Dichromat wie bei 28.

Temp. 18° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 81,0 ccm, entsprechend 101,41 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **3,97** Atome Sauerstoff.

Versuch 31.

Angew.: Dichromat wie bei 28,
aber in einer Lösung, welche den zehnten Theil eines Moleküls enthielt.

Temp. 18° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 82,8 ccm, entsprechend 103,665 mg Sauerstoff. Hieraus berechnet sich auf 1 Mol. Chromsäure **4,06** Atome Sauerstoff.

Versuch 32.

Angew.: Die gleiche Menge Dichromat in derselben Concentration wie bei 31.

Temp. 17,5° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 82,8 ccm, entsprechend 103,91 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,07** Atome Sauerstoff.

Versuch 33.

Angew.: 0,029468 g Kaliumdichromat.

Temp. 16° C., Barom. 713 mm, entw. Gasvolum 10,3 ccm, entsprechend 12,80 mg Sauerstoff. Folglich kommen auf 1 Mol. Chromsäure **4,01** Atome Sauerstoff.

Versuch 34.

Angew.: Dichromat wie bei 33.

Temp. 17° C., Barom. 713 mm, entw. Gasvolum 10,4 ccm, entsprechend 12,86 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,02** Atome Sauerstoff.

Versuch 35.

Angew.: 0,058936 g Kaliumdichromat.

Temp. 17° C., Barom. 713 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,48 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 36.

Angew.: Dichromat wie bei 35.

Temp. 17° C., Barom. 713 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,48 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 37.

Angew.: Dichromat wie bei 35.

Temp. 17° C., Barom. 713 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,48 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 38.

Angew.: Dichromat wie bei 35.

Temp. 16° C., Barom. 710 mm, entw. Gasvolum 20,7 ccm, entsprechend 25,60 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,01** Atome Sauerstoff.

Aus den oben angeführten Versuchen geht zunächst hervor, dass unter den von mir eingehaltenen Bedingungen stets je **2** Moleküle Chromsäure **8** Atome Sauerstoff entwickelten, wodurch die Angaben Aschoff's vollständig bestätigt werden. Die Chromsäure geht in beiden Fällen erst in Ueberchromsäure über, die dann durch das Wasser-

stoffsuperoxyd zu Chromoxyd reducirt wird, wobei die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammt.

Versuch 33—38 beweisen ausserdem, dass es gleichgültig ist, ob das Wasserstoffsuperoxyd in die Chromsäure-Lösung oder diese in das Superoxyd gegeben wird.

Die Bildung und Zersetzung erfolgt nach den Gleichungen:

$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,H_2O + Cr_2O_7$;

$Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 + 4\,H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + 8\,O$.

Nach dieser Gleichung berechnet sich, dass 1 Molekül Kaliumdichromat gleich 294,68 g 127,684844 g Sauerstoff oder 89346,98 ccm bei 0° C. und 760 mm entwickelt. Mithin liefert 1 g Kaliumdichromat 0,4333 g oder 303,2 ccm Sauerstoff.

b. Versuche bei Gegenwart von Salpetersäure.

Die Versuche bei Gegenwart von Salpetersäure wurden in der Weise ausgeführt, dass die Kaliumdichromat-Lösung kurz vor der Bestimmung statt mit verdünnter Schwefelsäure mit einer nach den verschiedenen Versuchen wechselnden Menge gewöhnlicher, verdünnter Salpetersäure versetzt und dann die Analyse in gleicher Weise wie mit Schwefelsäure ausgeführt wurde. Der Gehalt der verdünnten Salpetersäure an freier Säure wurde durch eine besondere Untersuchung durch Titration mit $^1/_4$ Normal-Barytwasser und Phenolphtaleïn genau festgestellt. 1 ccm der verdünnten Salpetersäure enthält 0,13375 g N_2O_5.

Zur Zersetzung der zu unten stehenden Versuchen angewendeten Menge Dichromat sind nach der Theorie 0,057536 g Salpetersäure (HNO_3) erforderlich ($K_2Cr_2O_7 + 6\,HNO_3$).

Um die Wirkung der Salpetersäure sofort klar zu erkennen, wurde stets die gleiche Menge Kaliumdichromat (0,058936 g) verwendet und nur die Quantität der Salpetersäure bei der Analyse gewechselt.

Nachfolgende Resultate wurden erzielt:

Versuch 39.

Angewendet: 0,058936 g Dichromat
und 1 ccm 15,65 % Salpetersäure = 0,13375 g N_2O_5.
Temp. 15,5° C., Barom. 717 mm, entw. Gasvolum 20,4 ccm, entsprechend 25,55 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 40.

Mit der gleichen Menge Dichromat und Salpetersäure.
Temp. 16° C., Barom. 717 mm, entw. Gasvolum 20,4 ccm, entsprechend 25,49 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 41.

Angew.: Dichromat wie bei 1
und 2 ccm 15,65 % Salpetersäure = 0,2675 g N_2O_5.
Temp. 16° C., Barom. 717 mm, entw. Gasvolum 19,6 ccm, entsprechend 24,49 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,83** Atome Sauerstoff.

Versuch 42.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 5 ccm 15,65 % Salpetersäure = 0,66875 g N_2O_5.
Temp. 16° C., Barom. 717 mm, entw. Gasvolum 19,0 ccm, entsprechend 23,74 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,72** Atome Sauerstoff.

Versuch 43.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 10 ccm 15,65 % Salpetersäure = 1,3375 g N_2O_5.
Temp. 15° C., Barom. 712 mm, entw. Gasvolum 18,6 ccm, entsprechend 23,19 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,635** Atome Sauerstoff.

Versuch 44.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 15 ccm 15,65 % Salpetersäure = 2,00625 g N_2O_5.
Temp. 14,5° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 17,5 ccm,
entsprechend 22,33 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 45.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 20 ccm 15,65 % Salpetersäure = 2,6750 g N_2O_5.
Temp. 15° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 17,6 ccm,
entsprechend 22,40 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 46.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 25 ccm 15,65 % Salpetersäure = 3,34375 g N_2O_5.
Temp. 15° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 17,7 ccm,
entsprechend 22,53 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 47.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 30 ccm 15,65 % Salpetersäure = 4,0125 g N_2O_5.
Temp. 15,5° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 17,6 ccm,
entsprechend 22,36 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 48.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 35 ccm 15,65 % Salpetersäure = 4,68125 g N_2O_5.
Temp. 15° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 17,4 ccm,
entsprechend 22,15 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,47** Atome Sauerstoff.

Versuch 49.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 40 ccm 15,65 % Salpetersäure = 5,350 g N_2O_5.
Temp. 16° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 17,6 ccm,

entsprechend 22,30 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 50.

Angew.: Dichromat wie bei 39
und 50 cm 15,65 % Salpetersäure = 6,6875 g N_2O_5.
Temp. 15,5° C., Barom. 727 mm, entw. Gasvolum 17,0 ccm, entsprechend 21,59 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,38** Atome Sauerstoff.

Versuch 51.

Angew.: 0,088404 g Kaliumdichromat
und 15 cm 15,65 % Salpetersäure = 2,00625 g N_2O_5.
Temp. 14° C., Barom. 713 mm, entw. Gasvolum 26,7 ccm, entsprechend 33,64 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 52.

Mit der gleichen Menge Dichromat und Salpetersäure wie bei 51.
Temp. 14° C., Barom. 712 mm, entw. Gasvolum 27,0 ccm, entsprechend 33,80 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 53.

Angew.: Dichromat wie bei 51
und 20 ccm 15,65 % Salpetersäure = 2,6750 g N_2O_5.
Temp. 14° C, Barom. 712 mm, entw. Gasvolum 26,8 ccm, entsprechend 33,55 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 54.

Angew.: 0,117872 g Dichromat
und 15 ccm 15,65 % Salpetersäure = 2,00625 g N_2O_5.
Temp. 15° C., Barom. 712 mm, entw. Gasvolum 35,7 ccm, entsprechend 44,52 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 55.

Angew.: Mit der gleichen Menge Dichromat wie 54
und 25 cm 15,65 % Salpetersäure = 3,34375 g N_2O_5.

Temp. 15° C., Barom. 712 mm, entw. Gasvolum 35,9 ccm, entsprechend 44,77 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Versuch 56.

Angew.: 0,147340 g Kaliumdichromat und 20 ccm 15,65 % Salpetersäure = 2,6750 g N_2O_5. Temp. 15° C., Barom. 712 mm, entw. Gasvolum 44,8 ccm, entsprechend 55,87 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,50** Atome Sauerstoff.

Wie man aus den Versuchen 39 und 40 ersieht, wurden auch durch Salpetersäure aus ein Molekül Chromsäure **4** Atome Sauerstoff mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt, wenn die Salpetersäure nicht in zu grossem Ueberschuss vorhanden ist. Die Resultate sind noch vollkommen genau, wenn man die doppelte oder dreifache Quantität der theoretisch nothwendigen Menge anwendet.

Dagegen giebt die Chromsäure bei Gegenwart von mehr Salpetersäure mit Wasserstoffsuperoxyd, je nach der Menge derselben, immer weniger Sauerstoff, je grösser die Menge der Salpetersäure ist. Hierbei ist es sehr auffallend, dass die Menge des entwickelten Sauerstoffs bei Versuch No. 44 bis 49 constant blieb, und zwar wurden auf **1** Molekül Chromsäure **3,5**, auf **1** Molekül Dichromat **7** Atome Sauerstoff frei.

Dieser Umstand findet seine Erklärung wahrscheinlich darin, dass sich bei Gegenwart einer gewissen Menge überschüssiger Salpetersäure stets eine Nitro-Verbindung von bestimmter Zusammensetzung bildet, welche dann eine geringere Quantität Sauerstoff ausgiebt. Die von Darmstädter angegebene Verbindung (nitrotrichromsaures Kali) scheint die Ursache dieser Erscheinung zu sein.

c. Versuche bei Gegenwart von Salzsäure.

Die Versuche bei Gegenwart von Salzsäure wurden in der Weise ausgeführt, dass, wie schon bei der Salpetersäure angegeben, die Dichromat-Lösung vor der Bestimmung statt mit verdünnter Salpetersäure mit wechselnden Mengen gewöhnlicher, verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Der Gehalt der verdünnten Salzsäure an freiem Chlorwasserstoff wurde ebenfalls durch Titration mit $^1/_4$ Normal-Barytwasser und Phenolphtaleïn genau festgestellt. 1 ccm der verdünnten Salzsäure enthielt 0,213 g HCl.

Die Analyse wurde mit der gleichen Menge Kaliumdichromat (nämlich 0,058936 g) und wechselnden Mengen der Salzsäure ausgeführt.

Theoretisch sind zur Zersetzung 0,042444 g HCl. nöthig.

Nachfolgende Versuche zeigen die gasvolumetrische Bestimmung der Chromsäure mittels Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Salzsäure:

Versuch 57.

Angew.: 0,058936 g Kaliumdichromat
und 1 ccm 21,3 % Salzsäure = 0,213 g HCl.

Temp. 12,5° C., Barom. 718 mm, entw. Gasvolum 20,1 ccm, entsprechend 25,55 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 58.

Mit der gleichen Menge Dichromat und Salzsäure wie 57.

Temp. 18° C., Barom. 718 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,54 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 59.

Angew.: Dichromat und Salzsäure wie bei 57.

Temp. 13° C., Barom. 720 mm, entw. Gasvolum 20,0 ccm, entsprechend 25,44 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 60.

Angew.: Dichromat und Salzsäure wie bei 57.

Temp. 17° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,87 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,05** Atome Sauerstoff.

Versuch 61.

Angew.: Die gleiche Menge Dichromat und Salzsäure wie bei 57.

Temp. 17° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,5 ccm, entsprechend 25,75 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **4,03** Atome Sauerstoff.

Versuch 62.

Dichromat und Salzsäure wie bei 57.

Temp. 16° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,4 ccm, entsprechend 25,74 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,03** Atome Sauerstoff.

Versuch 63.

Angew.: 0,058936 g Dichromat
und 2 ccm 21,3 % Salzsäure = 0,426 g HCl.

Temp. 16° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 21,2 ccm, entsprechend 26,75 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,19** Atome Sauerstoff.

Versuch 64.

Mit der gleichen Menge Dichromat und Salzsäure wie bei 63.

Temp. 16° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 21,2 ccm, entsprechend 26,75 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,19** Atome Sauerstoff.

Versuch 65.

Angew.: 0,058936 g Kaliumdichromat
und 3 ccm 21,3 % Salzsäure = 0,639 g HCl.

Temp. 16,5° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 21,3 ccm, entsprechend 26,82 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,20** Atome Sauerstoff.

Man sieht aus den Versuchen 57—63, dass noch genau richtige Resultate erzielt wurden, wenn die angewandte Menge Salzsäure 5 mal so gross war, als nach der Zersetzungsgleichung nothwendig ist. Uebersteigt die Menge jedoch 0,3195 g HCl. in der zu untersuchenden Flüssigkeit, so wird umgekehrt wie bei der Salpetersäure um so mehr Sauerstoff entwickelt, als Salzsäure vorhanden ist.

Es scheint diese vermehrte Sauerstoffzunahme durch Chlor-Entwickelung verursacht zu werden; wenigstens war bei allen Analysen, in denen zu hohe Resultate erzielt wurden, nach Beendigung der Versuche ein deutlicher Chlor-Geruch wahrzunehmen.

Die Umsetzung erfolgt, wie bereits Aschoff angegeben, nach folgenden Formeln:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + 2\,HCl = 2\,KCl + 2\,H_2O + Cr_2O_7;$$
$$Cr_2O_7 + 6\,HCl + 4\,H_2O_2 = Cr_2Cl_6 + 7\,H_2O + 8\,O.$$

2. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart zweier Mineralsäuren.

Durch die vorstehenden Versuche ist constatirt worden, dass sowohl durch Salpetersäure als durch Salzsäure genau 4 Atome Sauerstoff aus einem Molekül Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelt werden, wenn die Menge der anwesenden Säure nicht allzusehr die theoretisch zur Zersetzung nöthige Quantität überschreitet. Es war nun von Interesse, zu erfahren, wie sich diese beiden Säuren bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure verhalten. Da Schwefelsäure die stärkste Säure ist und sowohl Salpetersäure als Salzsäure aus ihren Verbindungen austreibt, schien die Vermuthung nicht ganz unberechtigt, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure die Zersetzung des Dichromats vorzüglich unter Betheiligung dieser Säure verlaufe, und dass in Folge dessen die

Anwesenheit der anderen, freien Säuren einen geringeren Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübe.

a. Versuche bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salpetersäure.

Um den Einfluss der Gegenwart von Schwefelsäure und Salpetersäure bei der Umsetzung der Chromsäure und des Wasserstoffsuperoxydes zu constatiren, wurden 0,058936 g Dichromat mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure und wechselnden Mengen Salpetersäure zersetzt und die folgenden Resultate erhalten.

Die Salpetersäure war von derselben Stärke wie bei der früheren Versuchsreihe 15,65 %.

Versuch 66.

Angew.: 0,058936 g Kaliumdichromat
und 1 ccm verdünnte Salpetersäure = 0,13375 g N_2O_5.
Temp. 14° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 20,0 ccm, entsprechend 25,51 mg Sauerstoff. Demnach kommen auf 1 Mol. Chromsäure **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 67.

Angew.: Dichromat wie bei 66
und 2 ccm verdünnte Salpetersäure = 0,2675 g N_2O_5.
Temp. 17° C., Barom. 719 mm, entw. Gasvolum 20,2 ccm, entsprechend 25,19 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,95** Atome Sauerstoff.

Versuch 68.

Angew.: Dichromat wie bei 66
und 3 ccm verdünnte Salpetersäure = 0,40125 g N_2O_5.
Temp. 12,5° C., Barom. 706 mm, entw. Gasvolum 19,7 ccm, entsprechend 24,63 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,855** Atome Sauerstoff.

Versuch 69.

Mit der gleichen Menge Dichromat und Salpetersäure wie bei 68.
Temp. 16,5° C., Barom. 723 mm, entw. Gasvolum 19,6 ccm,

entsprechend 24,65 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,86** Atome Sauerstoff.

Versuch 70.

Angew.: Dichromat wie bei 66 und 4 ccm verdünnte Salpetersäure = 0,535 g N_2O_5. Temp. 14° C., Barom. 706 mm, entw. Gasvolum 19,8 ccm, entsprechend 24,57 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,85** Atome Sauerstoff.

Versuch 71.

Angew.: Dichromat wie bei 66 und 5 ccm verdünnte Salpetersäure = 0,66875 g N_2O_5. Temp. 15,5° C., Barom. 703 mm, entw. Gasvolum 19,85 ccm, entsprechend 24,37 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,815** Atome Sauerstoff.

Versuch 72.

Angew.: Dichromat wie bei 66 und 6 ccm verdünnte Salpetersäure = 0,8025 g N_2O_5. Temp. 15,5° C., Barom. 703 mm, entw. Gasvolum 19,85 ccm, entsprechend 24,37 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,815** Atome Sauerstoff.

Versuch 73.

Angew.: Dichromat wie bei 66 und 10 ccm verdünnte Salpetersäure = 1,3375 g N_2O_5. Temp. 16° C., Barom. 703 mm, entw. Gasvolum 19,45 ccm, entsprechend 23,83 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,73** Atome Sauerstoff.

Die gefundenen Resultate zeigen, dass die Gegenwart von Schwefelsäure den Einfluss der Salpetersäure bedeutend abschwächt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit wurden noch bei **0,313 g HNO_3 = 0,2675 g N_2O_5** richtige Resultate erzielt, während bei alleiniger Anwesenheit von Salpetersäure nur 0,13375 g N_2O_5 anwesend sein durften.

Die oben erwähnte Nitro-Verbindung scheint sich auch bei Anwesenheit von 10 ccm verdünnter Salpeter-

säure noch nicht zu bilden, weil auf **1 Molekül** Chromsäure immer noch **3,73 Atome** (statt **3,5**) **Sauerstoff** frei wurden.

b. Versuche bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure.

Da die Schwefelsäure den Einfluss der Salpetersäure bei der Umsetzung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd bedeutend abschwächte, so war auch bei Gegenwart von Salzsäure ein ähnliches Resultat zu erwarten. Die verwendete Salzsäure war dieselbe wie bei der obigen Versuchsreihe, 21,3 %.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Versuch 74.

Angew.: 0,058936 g Dichromat
und 1 ccm verdünnte Salzsäure = 0,213 g HCl.
Temp. 13° C., Barom. 720 mm, entw. Gasvolum 20,1 ccm, entsprechend 25,57 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00 Atome Sauerstoff.**

Versuch 75.

Die gleiche Menge Dichromat wie bei 74
und 2 ccm verdünnte Salzsäure = 0,426 g HCl.
Temp. 13,5° C., Barom. 720 mm, entw. Gasvolum 20,2 ccm, entsprechend 25,64 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,015 Atome Sauerstoff.**

Versuch 76.

Angew.: Dichromat wie bei 74
und 3 ccm verdünnte Salzsäure = 0,639 g HCl.
Temp. 14° C., Barom. 720 mm, entw. Gasvolum 20,3 ccm, entsprechend 25,72 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,025 Atome Sauerstoff.**

Versuch 77.

Angew.: Dichromat wie bei 74
und 4 ccm verdünnte Salzsäure = 0,852 g HCl.
Temp. 14,5° C., Barom. 720 mm, entw. Gasvolum 20,4 ccm,

entsprechend 25,78 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,04** Atome Sauerstoff.

Versuch 78.

Angew.: Dichromat wie bei 74
und 5 ccm verdünnte Salzsäure = 1,15 g HCl.
Temp. 15° C., Barom. 720 mm, entw. Gasvolum 20,4 ccm, entsprechend 25,72 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,03** Atome Sauerstoff.

Versuch 79.

Angewendet: 0,117872 g Dichromat
und 5 ccm verdünnte Salzsäure = 1,15 g HCl.
Temp. 12,5° C., Barom. 718 mm, entw. Gasvolum 20,1 ccm, entsprechend 25,55 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 80.

Angew.: Dichromat wie bei 74
und 6 ccm verdünnte Salzsäure = 1,278 g HCl.
Temp. 16° C., Barom. 719 mm, entw. Gasvolum 20,7 ccm, entsprechend 25,94 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,06** Atome Sauerstoff.

Versuch 81.

Angew.: Dichromat wie bei 74
und 7 ccm verdünnte Salzsäure = 1,491 g HCl.
Temp. 16° C., Barom. 719 mm, entw. Gasvolum 20,7 ccm, entsprechend 25,94 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,06** Atome Sauerstoff.

Versuch 82.

Angew.: Dichromat wie bei 74
und 10 ccm verdünnte Salzsäure = 2,13 g HCl.
Temp. 14,5° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,8 ccm, entsprechend 26,44 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,14** Atome Sauerstoff.

Versuch 83.

Angew.: Dichromat wie bei 74
und 15 ccm verdünnte Salzsäure = 3,195 g HCl.

Temp. 14,5° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 23,8 ccm, entsprechend 30,25 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,74** Atome Sauerstoff.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen wurde bis auf Versuch 82 kein Chlorgeruch wahrgenommen. In Uebereinstimmung hiermit zeigte sich auch, dass noch bei Anwesenheit verhältnissmässig grosser Mengen Salzsäure genau die theoretische Menge Sauerstoff entwickelt wird, wenn gleichzeitig verdünnte Schwefelsäure zum Versuch verwendet wird. Es werden noch genaue Resultate erzielt, wenn 10 ccm verdünnte Salzsäure = **2,13 g HCl.** in der Lösung zugegen sind, während bei Salzsäure allein nur **1,5 ccm = 0,3195 g HCl.** zugegen sein durften.

3. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und einem Nitrat oder Chlorid.

Nachdem der günstige Einfluss der Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure und Salzsäure festgestellt war, so wurden dieselben Versuche auch auf die Gegenwart von Nitraten und Chloriden ausgedehnt.

a. Versuche bei Gegenwart von Schwefelsäure und Nitraten.

Als Nitrat wurde Natriumnitrat benutzt in einer 10 resp. 20%igen Lösung. Die Menge des Dichromats war die gleiche, wie bei allen vorhergehenden Versuchen, und wurden bei den folgenden Analysen wechselnde Mengen Natriumnitratlösungen mit 15 resp. 20 ccm verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Resultate:

Versuch 84.

Angew.: 0,058936 g Kaliumdichromat
und 2 ccm 10% Natriumnitratlösung = 0,126 g N_2O_5.

Temp. 17,5° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 20,7 ccm, entsprechend 25,58 mg Sauerstoff. Folglich kommen auf 1 Mol. Chromsäure **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 85.

Mit der gleichen Menge Dichromat und Natriumnitrat wie bei 84.

Temp. 17,5° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 20,7 ccm, entsprechend 25,58 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 86.

Angew.: Dichromat wie bei 84 und 2,5 ccm 10% Natriumnitratlösung = 0,1575 g N_2O_5.

Temp. 16° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 20,2 ccm, entsprechend 25,57 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 87.

Angew.: Dichromat wie bei 84 und 3 ccm 10% Natriumnitratlösung = 0,189 g N_2O_5.

Temp. 16° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 20,2 ccm, entsprechend 25,57 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 88.

Die gleiche Menge Dichromat und Natriumnitrat wie bei 87.

Temp. 18° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 20,7 ccm, entsprechend 25,52 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 89.

Angew.: Dichromat wie bei 84 und 4 ccm 10% Natriumnitratlösung = 0,252 g N_2O_5.

Temp. 16° C., Barom. 726 mm, entw. Gasvolum 20,1 ccm, entsprechend 25,45 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,99** Atome Sauerstoff.

Versuch 90.

Angew.: Die gleiche Menge Dichromat und Natriumnitrat wie bei 89.

Temp. 18° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 20,8 ccm, entsprechend 25,64 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,015** Atome Sauerstoff.

Versuch 91.

Angew.: 0,029468 g Dichromat

und 4 ccm 10 % Natriumnitratlösung = 0,252 g N_2O_5.

Temp. 18° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 10,4 ccm, entsprechend 12,82 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,015** Atome Sauerstoff.

Versuch 92.

Angew.: Dichromat wie bei 84

und 5 ccm 10 % Natriumnitratlösung = 0,315 g N_2O_5.

Temp. 18° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 20,8 ccm, entsprechend 25,64 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,015** Atome Sauerstoff.

Versuch 93.

Angew.: Dichromat wie bei 84

und 6 ccm 10 % Natriumnitratlösung = 0,378 g N_2O_5.

Temp. 16° C., Barom. 717 mm, entw. Gasvolum 20,5 ccm, entsprechend 25,61 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,01** Atome Sauerstoff.

Versuch 94.

Angew.: Dichromat wie bei 84

und 7 ccm 10 % Natriumnitratlösung = 0,441 g N_2O_5.

Temp. 17° C., Barom. 717 mm, entw. Gasvolum 20,5 ccm, entsprechend 25,49 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 95.

Angew.: Dichromat wie bei 84

und 10 ccm 10 % Natriumnitratlösung = 0,63 g N_2O_5.

Temp. 17° C., Barom. 717 mm, entw. Gasvolum 20,5 ccm.

entsprechend 25,49 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 96.

Angew.: Dichromat wie bei 84
und 15 ccm 10 % Natriumnitratlösung = 0,945 g N_2O_5.
Temp. 18° C., Barom. 716 mm, entw. Gasvolum 20,7 ccm, entsprechend 25,58 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 97.

Angew.: Dichromat wie bei 84
und 20 ccm 10 % Natriumnitratlösung = 1,26 g N_2O_5.
Temp. 18° C., Barom. 716 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,46 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,99** Atome Sauerstoff.

Versuch 98.

Angew.: Dichromat wie bei 84,
30 ccm 10 % Natriumnitratlösung = 1,89 g N_2O_5 und 20 ccm verd. H_2SO_4.
Temp. 18° C., Barom. 716 mm, entw. Gasvolum 20,4 ccm, entsprechend 25,21 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,95** Atome Sauerstoff.

Versuch 99.

Angew.: Dichromat wie bei 84,
25 ccm 20 % Natriumnitratlösung = 3,15 g N_2O_5 und 20 ccm verd. H_2SO_4.
Temp. 18,5° C., Barom. 716 mm, entw. Gasvolum 19,9 ccm, entsprechend 25,54 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **3,84** Atome Sauerstoff.

Versuch 100.

Angew.: Dichromat wie bei 84,
30 ccm 20 % Natriumnitratlösung = 3,78 g N_2O_5 und 20 ccm verd. Schwefelsäure.
Temp. 18,5° C., Barom. 716 mm, entw. Gasvolum 19,4 ccm, entsprechend 23,92 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,745** Atome Sauerstoff.

Aus vorstehenden Resultaten geht hervor, dass ein Nitrat nur dann von schädlichem Einfluss ist, wenn seine Lösung concentrirt ist. Unbeschadet der Genauigkeit kann bei Gegenwart von 15 ccm verdünnter Schwefelsäure die Menge der gebundenen Salpetersäure bei der Bestimmung von 20 ccm der Kaliumdichromat-Lösung bis **1,575 g N_2O_5** gehen, während bei Gegenwart von Salpetersäure allein nur **0,13375 g N_2O_5** und mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure zugleich **0,2675 g N_2O_5** zugegeben sein durften.

b. Versuche bei Gegenwart von Schwefelsäure und Chloriden.

Als Chlorid wurde Chlorkalium in einer 10 resp. 30 %igen Lösung verwendet. Die angewendete Menge Dichromat war die gleiche, wie bei den Versuchen mit Schwefelsäure und Nitraten, und wurden folgende Analysen nur mit wechselnden Mengen Chlorkalium-Lösungen und 15 resp. 20 ccm verdünnter Schwefelsäure ausgeführt.

Resultate:

Versuch 101.

Angew.: 0,058936 g Kaliumdichromat
und 5 ccm 10 % Chlorkaliumlösung = 0,2444 g HCl.
Temp. 18° C., Barom. 718 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm, entsprechend 25,54 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 102.

Angew.: Dichromat wie bei 101
und 10 ccm 10 % Chlorkaliumlösung = 0,4888 g HCl.
Temp. 13° C., Barom. 720 mm, entw. Gasvolum 20,0 ccm, entsprechend 25,44 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,985** Atome Sauerstoff.

Versuch 103.

Angew.: Dichromat wie bei 101
und 20 ccm 10 % Chlorkaliumlösung = 0,9776 g HCl.
Temp. 17° C., Barom. 706 mm, entw. Gasvolum 20,85 ccm,
entsprechend 25,52 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chrom-
säure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 104.

Angew.: Dichromat wie bei 101
und 25 ccm 10 % Chlorkaliumlösung = 1,22 g HCl.
Temp. 16° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 20,5 ccm,
entsprechend 25,50 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chrom-
säure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 105.

Angew.: Dichromat wie bei 101
und 30 ccm 10 % Chlorkaliumlösung = 1,4664 g HCl.
Temp. 17° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 20,55 ccm,
entsprechend 25,46 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chrom-
säure kommen **3,99** Atome Sauerstoff.

Versuch 106.

Angew.: Dichromat wie bei 101
und 40 ccm 10 % Chlorkaliumlösung = 1,9552 g HCl.
mit 20 ccm verd. H_2SO_4.
Temp. 18° C., Barom. 714 mm, entw. Gasvolum 20,6 ccm,
entsprechend 25,40 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chrom-
säure kommen **3,98** Atome Sauerstoff.

Versuch 107.

Angew.: Dichromat und Schwefelsäure wie bei 106
und 50 ccm 10 % Chlorkaliumlösung = 2,444 g HCl.
Temp. 18° C., Barom. 716 mm, entw. Gasvolum 20,7 ccm,
entsprechend 25,58 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chrom-
säure kommen **4,01** Atome Sauerstoff.

Versuch 108.

Angew.: Dichromat und Schwefelsäure wie bei 106
und 20 ccm 30 % Chlorkaliumlösung = 2,9328 g HCl.
Temp. 19° C., Barom. 716 mm, entw. Gasvolum 20,3 ccm,

entsprechend 24,97 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,91** Atome Sauerstoff.

Versuch 109.

Mit der gleichen Menge Dichromat, Schwefelsäure und Chlorkalium.

Temp. 19° C., Barom. 716 mm, entw. Gasvolum 20,25 ccm, entsprechend 24,91 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,90** Atome Sauerstoff.

Aus den Versuchen ersieht man, dass die Gegenwart von Chloriden die Bestimmung nicht beeinträchtigt, dass also bei der Bestimmung der Chromsäure nur grössere Mengen freier Salzsäure zu vermeiden sind. Bei Anwesenheit von 5 g KCl = **2,444 g HCl.** geht die Reaction noch ganz glatt vor sich, während bei Gegenwart von Schwefelsäure nur **2,13 g HCl.** frei zugegen sein durften. Bei noch grösseren Mengen wird nicht mehr Sauerstoff entwickelt, wie es bei Anwesenheit von Salzsäure der Fall war, sondern es wird etwas weniger Sauerstoff gefunden. Die Ursache liegt aber hier blos darin, dass aus concentrirten Lösungen es viel schwieriger wird, das Gas vollkommen auszuschütteln.

4. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäure, bezw. Essigsäure und Schwefelsäure.

Berthelot[1]) sagt über „die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Chromsäure", dass mit schwächeren Säuren, wie Essigsäure oder Phosphorsäure, zunächst eine Violett- oder Purpurfärbung entsteht, welche durch das Gemenge von Ueberchromsäure und einer braunen Verbindung bewirkt wird.

[1]) Compt. rend. 108, 157—61; Chem. Centralblatt 1889. 20. I.

Die Essigsäure wird, wie bekannt, nach längerem Stehen (über Nacht) von der Chromsäure nicht angegriffen, auch nicht beim Kochen. Deshalb wird ein Gemisch von Essigsäure und Chromsäure bekanntlich in der organischen Chemie häufig als Oxydationsmittel verwendet. — Dichromat und Essigsäure wirken nicht so stark oxydirend, wie Chromsäure und Essigsäure. —

Um die Zersetzung bei Gegenwart von Essigsäure allein zu beobachten, wurde folgender Versuch angestellt: Versuch 110.

20 ccm der Dichromatlösung wurden mit 10 ccm 30 % Essigsäure und 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt und entwickelten bei einer Temperatur von 13,5° C. und einem Barometerstand von 725 mm 22,8 ccm Sauerstoffgas, entsprechend 29,15 mg Sauerstoff und **4,565** Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Chromsäure.

Statt 25,54 mg Sauerstoff wurden also 29,15 mg gefunden.

Aus diesem Versuch ist zu ersehen, dass sich auffallender Weise bedeutend mehr Sauerstoff entwickelte, als die Theorie verlangt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die bei dieser Reaction entstehende Verbindung — das essigsaure Chromoxyd — die Eigenschaft hat, das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, ähnlich wie bekanntlich essigsaures Eisenoxyd eine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bewirkt. Das Gemisch wurde sofort indigblau, nach ungefähr fünf Minuten tief violett, nach zwölf Minuten blaugrün. Die Reaction geht gleichmässig, aber langsam von Statten und war unter fortwährendem Umschütteln erst nach Verlauf von 20 Minuten beendigt.

Es ist zu erwarten, dass bei Gegenwart von Schwefelsäure, da sich kein essigsaures Chromoxyd bilden kann, die normale Menge Sauerstoffgas entwickelt wird, und folgende Versuche haben diese Vermuthung bestätigt:

Versuch 111.

Angew.: 0,058936 g Dichromat, 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und 10 ccm 30 % Essigsäure.

Temp. 15° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,15 ccm, entsprechend 25,55 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 112.

Mit der gleichen Menge Dichromat und Schwefelsäure und 20 ccm 30 % Essigsäure.

Temp. 16° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 20,2 ccm, entsprechend 25,49 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

5. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart von Bernsteinsäure und Schwefelsäure.

Die Einwirkung der Bernsteinsäure auf Dichromat ohne Wasserstoffsuperoxyd wurde nur qualitativ studirt und gefunden, dass, wie bekannt, die Bernsteinsäure nicht verändert wurde. Quantitative Bestimmungen wurden immer mit Bernsteinsäure und Schwefelsäure, nie mit Bernsteinsäure allein, und Wasserstoffsuperoxyd gemacht und gaben folgende Ergebnisse:

Versuch 113.

Angew.: 0,058936 g Dichromat, 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und 10 ccm 4 % Bernsteinsäure-Lösung

$$= 0{,}4 \text{ g } C_2H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

Temp. 14,5° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 20,2 ccm, entsprechend 25,70 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,02** Atome Sauerstoff.

Versuch 114.

Die gleiche Menge Dichromat und Schwefelsäure wie bei 113 und 20 ccm 4 % Bernsteinsäure-Lösung

$$= 0{,}8 \text{ g } C_2H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

Temp. 15° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 20,2 ccm, entsprechend 25,64 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,015** Atome Sauerstoff.

Versuch 115.

Angew.: Dichromat und Schwefelsäure wie bei 113 und 30 ccm 4 % Bernsteinsäure-Lösung

$$= 1{,}2 \text{ g } C_2H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

Temp. 15° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 20,1 ccm, entsprechend 25,52 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **4,00** Atome Sauerstoff.

Versuch 116.

Dichromat und Schwefelsäure wie bei 113 und 40 ccm 4 % Bernsteinsäure-Lösung

$$= 1{,}6 \text{ g } C_2H_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

Temp. 15° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 19,6 ccm, entsprechend 24,81 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,89** Atome Sauerstoff.

Aus obigen Zahlen sieht man, dass auch die Bernsteinsäure die Reaction nicht stört.

6. Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes gegen Chromsäure bei Gegenwart von verschiedenen organischen Substanzen.

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Ameisensäure bei Gegenwart von Schwefelsäure bildet sich unter Reduction derselben Kohlensäure und Wasser unter Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd; ebenso verhält sich Oxalsäure.

Weinsäure reducirt die Chromsäure nach längerem Stehen erst vollständig zu Chromoxyd.

Alkohol und Zucker reduciren die Chromsäure ebenfalls.

Qualitative Untersuchungen wurden mit all diesen Substanzen vorgenommen, dagegen habe ich mich bei

der quantitativen auf die wichtigsten: Weinsäure, Oxalsäure und Traubenzucker beschränkt.

Versuch 117.

0,058936 g Dichromat wurde mit 0,1 g Weinsäure und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, darauf ½ Stunde stehen gelassen und dann mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd die gasvolumetrische Bestimmung vorgenommen.

Temp. 16,5° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 18,2 ccm, entsprechend 22,95 mg Sauerstoff. Hieraus berechnet sich auf 1 Mol. Chromsäure **3,59** Atome Sauerstoff.

Nach Beendigung des Versuchs wurde die Flüssigkeit noch einmal 10 Minuten lang geschüttelt, aber nur eine Gasvermehrung von 0,2 ccm erzielt.

Versuch 118.

Mit der gleichen Menge Dichromat und 0,2 g Weinsäure. Temp. 16,5° C., Barom. 725 mm, entwickelt wurden 18,2 ccm Sauerstoff = 22,95 mg O. Demnach auf 1 Mol. Chromsäure **3,59** Atome Sauerstoff.

Versuch 119.

0,058936 g Dichromat wurden mit 0,2 g Weinsäure und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure 16 Stunden stehen gelassen. Das Gemenge war des Morgens völlig entfärbt und färbte sich auf Zusatz von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd nur weinroth.

Temp. 15° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 0,4 ccm, entsprechend 0,51 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **0,008** Atome Sauerstoff.

Versuch 120.

0,058936 g Dichromat wurden mit 0,08 g Weinsäure und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure 15 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wurde mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd weinroth, nicht grün gefärbt.

Temp. 15,5° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 1,7 ccm,

entsprechend 2,15 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **0,34** Atome Sauerstoff.

Versuch 121.

Letztere Analyse auf dieselbe Weise ausgeführt, führte zu dem gleichen Resultat.

Versuch 122.

0,058936 g Dichromat wurden mit 2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure-Lösung $= 0{,}01257$ g $\begin{matrix}\text{COOH}\\\text{COOH}\end{matrix}$ und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde stehen gelassen und dann mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd im Azotometer zersetzt.

Temp. 16° C., Barom. 723 mm, entw. Gasvolum 19,8 ccm, entsprechend 24,96 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,91** Atome Sauerstoff.

Versuch 123.

Mit der gleichen Menge Dichromat und Oxalsäure wie bei 122.

Temp. 17° C., Barom. 723 mm, entw. Gasvolum 19,7 ccm, entsprechend 24,71 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,87** Atome Sauerstoff.

Versuch 124.

Mit der gleichen Menge Dichromat wie bei 122 und 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure-Lösung $= 0{,}06285$ g $\begin{matrix}\text{COOH}\\\text{COOH}\end{matrix}$.

Temp. 15° C., Barom. 722 mm, entw. Gasvolum 19,3 ccm, entsprechend 24,39 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,82** Atome Sauerstoff.

Versuch 125.

Die gleiche Menge Dichromat und Oxalsäure-Lösung wie bei 124.

Temp. 15,5° C., Barom. 722 mm, entw. Gasvolum 19,2 ccm,

entsprechend 24,22 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. CrO_3 kommen **3,80** Atome Sauerstoff.

Versuch 126.

0,058936 g Dichromat wurden mit 0,02 g Traubenzucker und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, darauf 16 Stunden stehen gelassen und dann mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

Temp. 16° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 19,3 ccm, entsprechend 24,40 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,82** Atome Sauerstoff.

Versuch 127.

Die gleiche Menge Dichromat und Traubenzucker wie bei 126.

Temp. 16,5° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 19,2 ccm, entsprechend 24,21 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,80** Atome Sauerstoff.

Versuch 128.

Dichromat und Schwefelsäure wie bei 126 und 0,04 g Traubenzucker wurden nach 18stündigem Stehen im Azotometer zersetzt.

Temp. 17° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 17,1 ccm, entsprechend 21,51 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,37** Atome Sauerstoff.

Versuch 129.

Dichromat, Schwefelsäure und Traubenzucker wie bei 128.

Temp. 17° C., Barom. 725 mm, entw. Gasvolum 17,0 ccm, entsprechend 21,39 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **3,35** Atome Sauerstoff.

Versuch 130.

0,058936 g Dichromat, 0,06 g Traubenzucker und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure wurden nach 20½stündigem Stehen mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Temp. 17° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 14,8 ccm,

entsprechend 18,59 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **2,91** Atome Sauerstoff.

Versuch 131.

Angew.: Dichromat, Traubenzucker und Schwefelsäure wie bei 130.

Temp. 17° C., Barom. 724 mm, entw. Gasvolum 14,8 ccm, entsprechend 18,59 mg Sauerstoff. Auf 1 Mol. Chromsäure kommen **2,91** Atome Sauerstoff.

Wie man aus den vorhergehenden Versuchen ersieht, müssen leicht oxydirbare Substanzen vor der Bestimmung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd aus der betreffenden Analyse entfernt werden.

Kurzes Resumé:

1. Lässt man auf eine Lösung der Chromsäure oder eines chromsauren Salzes bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so werden auf 1 Mol. CrO_3 genau 4 Atome Sauerstoff frei, und ist es vollkommen gleichgültig, ob man die Chromsäurelösung in das Superoxyd einfliessen lässt oder umgekehrt verfährt.

2. Diese Reaction verläuft auch ohne Schwefelsäure genau bei Gegenwart von Salpetersäure oder Salzsäure; doch darf die Menge der Salpetersäure 0,15 g N_2O_5, die Menge der Salzsäure 0,3 g HCl. nicht übersteigen.

3. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure und Salpetersäure darf die Menge der letzteren bis 0,2675 g N_2O_5 gehen.

4. Sind Schwefelsäure und Salzsäure zugleich zugegen, so üben 2,13 g HCl. noch keinen störenden Einfluss aus.

5. Bei Anwesenheit von Nitraten und Schwefelsäure kann die Menge der gebundenen Salpetersäure bis 1,575 g N_2O_5 gehen.

6. Chloride zusammen mit Schwefelsäure beeinträchtigen die Bestimmung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd nicht, und geht die Reaction mit 5 g KCl. = 2,444 g HCl. noch ganz glatt von Statten.

7. Ist Essigsäure zugegen, so muss stets Schwefelsäure zugesetzt werden, da nur bei Gegenwart von Schwefelsäure die normale Menge von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird.

8. Bernsteinsäure zusammen mit Schwefelsäure stört den glatten Verlauf der Reaction nicht.

9. Leicht oxydirbare Substanzen, wie Weinsäure, Oxalsäure, Traubenzucker, Alkohol etc. müssen vor der Bestimmung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd entfernt werden.

II. Theil.

Bestimmung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd auf gasvolumetrischem Wege.

Die Chromsäure wurde bis jetzt sowohl gewichts- als auch maasanalytisch bestimmt. Die gewichtsanalytische Bestimmung gründet sich auf die Wägung als Chromoxyd, chromsaures Blei oder chromsaures Baryum. Die Bestimmung als Chromoxyd geschieht durch Reduction, indem man die Lösung mit Salzsäure oder Alkohol erwärmt oder Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung leitet oder eine starke Lösung von Schwefligersäure zumischt und gelinde erwärmt.

H. Rose bestimmt die Chromsäure auch als Chromoxyd (Cr_2O_3) durch Fällen einer neutralen oder schwach salpetersauren Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, Auswaschen des abfiltrirten rothen chromsauren

Quecksilberoxyduls, mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Trocknen, Glühen und Wägen als Chromoxyd. Hierbei ist zu beachten, dass 1 Aeq. Chromoxyd (Cr_2O_3) 2 Aeq. Chromsäure ($2\,CrO_3$) entspricht.

Die Bestimmung als chromsaures Blei wird durch Versetzen der chromsauren Lösung mit überschüssigem, essigsauren Natrium, freier Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und Fällen mit neutralem, essigsauren Blei ausgeführt.

Als chromsaurer Baryt wird die Chromsäure bestimmt in einer schwach essigsauren Lösung durch Fällen mit Chlorbaryum, Absitzenlassen des Niederschlages gegen 12 Stunden, Auswaschen mit essigsaurem Ammon, zuletzt salpetersaurem Ammon, Trocknen und gelindes Glühen desselben.

Die Vohl'sche Methode mittels Oxalsäure verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,CrO_3 + 3\,\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = Cr_2O_3 + 6\,CO_2.$$

Die Gewichtsanalyse ist gegen die gasvolumetrische Methode bedeutend umständlicher und nicht annähernd so genau. Die Niederschläge werden auf einem Filter gesammelt, einer Temparatur von 100—120° C. ausgesetzt, bis zur Gewichtsconstanz erwärmt, oder nach dem Ablösen vom Filter schwach geglüht. Da hierbei ein Theil der Chromsäure leicht zu Chromoxyd reducirt werden kann, so ist die gasvolumetrische Bestimmung jedenfalls der gewichtsanalytischen vorzuziehen.

Während man namentlich bei Benützung mehrerer Knop-Wagner'scher Azotometer an einem Vormittage gegen 20 Analysen gasometrisch genau und bequem ausführen kann, nimmt die Gewichts- und Maasanalyse bedeutend längere Zeit in Anspruch.

Von den maasanalytischen Verfahren sind die von Schwarz und Bunsen zu erwähnen.

Schwarz bedient sich einer titrirten Lösung von Ferrosulfat und Bunsen bestimmt die mit Chlor aus Jodkalium frei werdende Menge Jod durch Titration mit Thiosulfat.

Hinsichtlich der gasvolumetrischen Bestimmung gegen die maasanalytische besteht der Vortheil darin, dass weder Normal-Lösungen noch tägliche genaue Titerstellungen bei genauer Arbeit nöthig sind.

Die gasvolumetrische Bestimmung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd geschieht in der Weise, wie bereits auf Seite 17 angegeben wurde.

Die folgende Tabelle zeigt die äusserst genauen Resultate, die durch diese Methode erzielt werden.

Vers. No.	angewendete Menge Kalium-dichromat g	Chromsäure (CrO_3). gefunden: mg	berechnet: mg	Differenz in mg	Procente	Mittel der gefundenen Werthe in Procent (%).
1.	0,029468	20,22	20,07	+ 0,15	100,7	
2.	„	20,42	„	+ 0,35	101,7	
3.	„	20,32	„	+ 0,25	101,24	
4.	„	20,01	„	— 0,06	99,7	100,56
5.	„	20,01	„	— 0,06	99,7	
6.	„	20,22	„	+ 0,15	100,7	
7.	„	20,11	„	+ 0,04	100,2	
8.	0,058936	40,64	40,13	+ 0,51	101,27	
9.	„	40,64	„	+ 0,51	101,27	
10.	„	40,13	„		100,00	
11.	„	40,13	„		100,00	
12.	„	40,13	„		100,00	
13.	„	40,13	„		100,00	100,23
14.	„	40,04	„	— 0,09	99,79	
15.	„	40,24	„	+ 0,11	100,27	
16.	„	40,11	„	— 0,02	99,95	
17.	„	40,16	„	+ 0,03	100,07	
18.	„	40,08	„	— 0,05	99,88	

Vers. No.	angewendete Menge Kalium-dichromat g	Chromsäure (CrO_3). gefunden: mg	berechnet: mg	Differenz in mg	Procente	Mittel der gefundenen Werthe in Procent (%).
19.	0,058936	40,11	40,13	— 0,02	99,95	
20.	„	40,20	„	+ 0,07	100,17	
21.	„	40,16	„	+ 0,03	100,07	
22.	„	40,19	„	+ 0,06	100,15	
23.	„	40,11	„	— 0,02	99,95	100,02
24.	„	40,13	„		100,00	
25.	„	40,10	„	— 0,03	99,93	
26.	„	40,11	„	— 0,02	99,95	
27.	„	40,13	„		100,00	
28.	0,07367	50,20	50,16	+ 0,04	100,08	100,12
29.	„	50,24	„	+ 0,08	100,16	
30.	0,088404	60,38	60,20	+ 0,18	100,03	
31.	„	60,28	„	+ 0,08	100,13	100,19
32.	„	60,28	„	+ 0,08	100,13	
33.	0,117872	79,98	80,26	— 0,28	99,65	
34.	„	79,98	„	— 0,28	99,65	99,65
35.	„	80,44	„	+ 0,18	100,22	
36.	0,14734	100,34	100,33	+ 0,01	100,00	100,00
37.	„	100,34	„	+ 0,01	100,00	
38.	0,176808	120,41	120,40	+ 0,01	100,00	100,00
39.	„	120,41	„	+ 0,01	100,00	
40.	0,235744	160,15	160,53	— 0,38	99,76	
41.	„	160,35	„	— 0,18	99,09	100,10
42.	„	159,37	„	— 1,16	99,28	
43.	„	162,91	„	+ 2,38	101,48	

Zur einfachen Berechnung der Resultate wurde eine Tabelle ausgearbeitet, welche es ermöglicht, durch eine einfache Multiplication direct aus dem Volumen des entwickelten Sauerstoffs die Chromsäure in Milligrammen zu finden. Da auf 1 Mol. CrO_3 4 Atome Sauerstoff entwickelt werden und 1 ccm Sauerstoff 1,42908 mg wiegt, so ergiebt sich folgende Gleichung:

$$4\,O : CrO_3 = 1 \text{ ccm } O : x;$$
$$63{,}84 : 100{,}33 = 1{,}42908 : x;$$
$$x = 2{,}245921.$$

1 ccm Sauerstoff entspricht also bei 0° und 760 mm Barometerstand 2,245921 mg CrO_3.

Die von mir berechnete Tabelle giebt aber das Gewicht der Chromsäure an, welches einem Cubikcentimeter Sauerstoff bei den gewöhnlich herrschenden Temperaturen und Luftdruckverhältnissen entspricht. Man hat also nur eine Multiplication zur Berechnung der Analyse auszuführen.

Wurden z. B. bei 15° Temperatur und 720 mm Barometerstand 10 ccm Gas entwickelt, so ist die gesuchte Menge Chromsäure $10 \times 1{,}982$ mg $= 19{,}82$ mg.

Gewichte

der einem Cub.-Cent. Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure (CrO_3) in Milligramm, falls das Volum des Sauerstoffs bei einem Barometerstand zwischen 700 und 770 mm und bei einer Temperatur zwischen 10° und 25° C. gemessen wurde.

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b-w)\ .\ 2{,}245921}{760\ (1+0{,}00366\ t)}\right]$$

Barometer-stand mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg
700	1,970	1,961	1,952	1,943	1,934	1,925	1,916	1,907
702	1,975	1,967	1,958	1,949	1,940	1,931	1,922	1,913
704	1,981	1,972	1,963	1,955	1,946	1,937	1,928	1,919
706	1,987	1,978	1,969	1,960	1,951	1,942	1,933	1,924
708	1,992	1,984	1,975	1,966	1,957	1,948	1,939	1,930
710	1,998	1,989	1,980	1,971	1,963	1,954	1,944	1,935
712	2,004	1,995	1,986	1,977	1,968	1,959	1,950	1,941
714	2,009	2,001	1,992	1,983	1,974	1,965	1,956	1,946
716	2,015	2,006	1,997	1,988	1,979	1,970	1,961	1,952
718	2,021	2,012	2,003	1,994	1,985	1,976	1,967	1,957
720	2,027	2,018	2,009	2,000	1,991	1,982	1,972	1,963
722	2,032	2,023	2,014	2,005	1,996	1,987	1,978	1,969
724	2,038	2,029	2,020	2,011	2,002	1,993	1,984	1,974
726	2,044	2,035	2,026	2,017	2,007	1,998	1,989	1,980
728	2,049	2,040	2,031	2,022	2,013	2,004	1,995	1,985
730	2,055	2,046	2,037	2,028	2,019	2,009	2,000	1,991
732	2,061	2,052	2,043	2,034	2,024	2,015	2,006	1,997
734	2,067	2,057	2,048	2,039	2,030	2,021	2,011	2,002
736	2,072	2,063	2,054	2,045	2,036	2,026	2,017	2,008
738	2,078	2,069	2,060	2,050	2,041	2,032	2,023	2,013
740	2,084	2,075	2,065	2,056	2,047	2,038	2,028	2,019
742	2,090	2,080	2,071	2,062	2,052	2,043	2,033	2,024
744	2,095	2,086	2,077	2,067	2,058	2,049	2,039	2,030
746	2,101	2,092	2,082	2,073	2,064	2,054	2,045	2,035
748	2,106	2,097	2,088	2,079	2,069	2,060	2,051	2,041
750	2,112	2,103	2,093	2,084	2,075	2,066	2,056	2,047
752	2,118	2,108	2,099	2,090	2,080	2,071	2,062	2,052
754	2,124	2,114	2,105	2,096	2,086	2,077	2,067	2,058
756	2,129	2,120	2,111	2,101	2,092	2,082	2,073	2,063
758	2,135	2,126	2,116	2,107	2,097	2,088	2,078	2,069
760	2,141	2,131	2,122	2,112	2,103	2,093	2,084	2,075
762	2,146	2,137	2,128	2,118	2,109	2,099	2,090	2,080
764	2,152	2,143	2,133	2,124	2,114	2,105	2,095	2,085
766	2,158	2,148	2,139	2,129	2,120	2,110	2,101	2,091
768	2,163	2,154	2,145	2,135	2,126	2,116	2,106	2,097
770	2,169	2,160	2,150	2,141	2,131	2,122	2,112	2,102

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von
in Abzug (zur Reduction der

18° mg	19° mg	20° mg	21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	Barometer-stand mm
1,898	1,889	1,880	1,870	1,861	1,851	1,842	1,831	700
1,904	1,895	1,885	1,876	1,866	1,857	1,847	1,837	702
1,909	1,900	1,891	1,881	1,872	1,862	1,852	1,843	704
1,915	1,906	1,896	1,887	1,877	1,867	1,858	1,848	706
1,921	1,911	1,902	1,892	1,883	1,873	1,863	1,853	708
1,926	1,917	1,907	1,898	1,888	1,878	1,869	1,859	710
1,932	1,922	1,913	1,903	1,894	1,884	1,874	1,864	712
1,937	1,928	1,918	1,909	1,899	1,889	1,879	1,869	714
1,943	1,933	1,924	1,914	1,905	1,895	1,885	1,875	716
1,948	1,939	1,929	1,920	1,910	1,900	1,890	1,880	718
1,954	1,944	1,935	1,925	1,915	1,906	1,896	1,886	720
1,959	1,950	1,940	1,931	1,921	1,911	1,901	1,891	722
1,965	1,955	1,946	1,936	1,926	1,917	1,907	1,897	724
1,970	1,961	1,951	1,942	1,932	1,922	1,912	1,902	726
1,976	1,966	1,957	1,947	1,937	1,927	1,917	1,907	728
1,981	1,972	1,962	1,953	1,943	1,933	1,923	1,913	730
1,987	1,977	1,968	1,958	1,948	1,938	1,928	1,918	732
1,992	1,983	1,973	1,964	1,954	1,944	1,934	1,924	734
1,998	1,988	1,979	1,969	1,959	1,949	1,939	1,929	736
2,004	1,994	1,985	1,975	1,965	1,955	1,945	1,934	738
2,009	1,999	1,990	1,980	1,970	1,960	1,950	1,940	740
2,015	2,005	1,996	1,986	1,976	1,966	1,956	1,945	742
2,020	2,011	2,001	1,991	1,981	1,971	1,961	1,951	744
2,026	2,016	2,007	1,997	1,987	1,977	1,966	1,956	746
2,031	2,022	2,012	2,002	1,992	1,982	1,972	1,962	748
2,037	2,027	2,017	2,008	1,998	1,987	1,977	1,967	750
2,042	2,033	2,023	2,013	2,003	1,993	1,983	1,972	752
2,048	2,038	2,028	2,019	2,008	1,998	1,988	1,978	754
2,054	2,044	2,034	2,024	2,014	2,004	1,994	1,983	756
2,059	2,049	2,039	2,030	2,019	2,009	1,999	1,989	758
2,065	2,055	2,045	2,035	2,025	2,015	2,005	1,994	760
2,070	2,060	2,051	2,041	2,030	2,020	2,010	2,000	762
2,076	2,066	2,056	2,046	2,036	2,026	2,015	2,005	764
2,081	2,071	2,062	2,051	2,041	2,031	2,021	2,010	766
2,087	2,077	2,067	2,057	2,047	2,037	2,026	2,016	768
2,093	2,082	2,073	2,062	2,052	2,042	2,032	2,021	770

10—12° C. abgelesen wurde, 1 mm, bei 13—19° C, 2 mm, bei 20—25° C. 3 mm Barometer-Ablesung auf 0° C.).

III. Theil.

Bestimmung des Chromoxyds mit Wasserstoffsuperoxyd auf gasvolumetrischem Wege.

Das Chromoxyd wurde bis jetzt entweder durch Fällung, durch Glühen oder durch Ueberführung in Chromsäure bestimmt.

Die gebräuchlichen Methoden der Ueberführung sollen hier kurz mitgetheilt werden.

Vohl versetzt die betreffende Chromoxydsalzlösung mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, leitet nach dem Erkalten Chlor ein, bis die Farbe gelbroth geworden ist, fügt überschüssige Kali- oder Natronlauge zu, verdampft zur Trockne und glüht im Platintiegel. Der Rückstand besteht aus chromsaurem Kali resp. Natrium und Chlorkalium resp. Chlornatrium.

H. Schwarz oxydirt das im Silbertiegel sich bildende Kaliumchromit mit geschmolzenem chlorsauren Kali. Die Masse wird klar und durchsichtig.

Das G. Chancel'sche[1]) Verfahren gründet sich auf die Bildung des chromsauren Bleioxyds in alkalischer Lösung und auf das Ausfallen des chromsauren Bleies in essigsaurer Lösung.

Storer[2]) und Pearson[3]) oxydiren das in fein vertheiltem Zustande zu verwendende Chromoxyd mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure und bestimmen hierauf die Chromsäure als chromsauren Baryt.

Alle diese Verfahren haben gegen das gasvolumetrische den Nachtheil, dass sie erstens den Grad der Genauigkeit und zweitens die schnelle Ausführung nie erreichen.

[1]) Compt. rend. 43, 927.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 71.

[3]) Ebd. 9, 108.

Zur Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure wurde Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung verwendet.

Bereits im Jahre 1889 ist eine Arbeit von Berthelot[1]) „Neue Versuche über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zur Chromsäure“ erschienen. Er theilt mit, dass sich frisch gefälltes Chromhydroxyd in Kalilauge vertheilt auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd völlig unter Bildung von Chromsäure löst, jedoch dieser eine gelbliche, unlösliche, intermediäre Verbindung vorausgeht, welche einige Zeit bestehen kann.

Vor Kurzem veröffentlichte Adolf Carnot[2]) eine Methode zur Bestimmung des Chromoxyds, welche auf der Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure beruht. Nach diesem Verfahren erhitzt man die betreffende Chromchloridlösung, welche stark verdünnt sein muss, zum Sieden, fügt dann einige Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak im Ueberschuss zu, bringt die Temperatur wieder auf 100° C. und lässt absitzen. Sollte etwas Chromoxyd der Oxydation entgangen sein, so lässt man dasselbe absitzen, decantirt die Lösung und wiederholt, nachdem das Chromoxyd durch Zusatz von Säure wieder in Lösung übergeführt worden ist, das obige Verfahren.

Durch das Decantiren, das man nicht vermeiden kann, da etwas Chromoxyd der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak immer entgeht, wird die Carnot'sche Methode umständlich und ungenau.

Um zu constatiren, ob die Oxydation des Chromhydroxyds zu Chromsäure mittels Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Natronlauge vollständig ist, wurde

[1]) Comptes rendus de l'académie des sciences 108, 477—79; Chem. Centralblatt 1889, 20. I.

[2]) Bulletin de la société chimique de Paris (3. sér.) 1, 277. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1890, p. 337.

zunächst eine bekannte Chromsäure-Lösung reducirt, diese Lösung alkalisch gemacht, mit Wasserstoffsuperoxyd das Chromhydroxyd wieder zu Chromsäure oxydirt und diese hierauf gasvolumetrisch bestimmt.

25 ccm einer Kaliumdichromat-Lösung, welche den zehnten Theil eines Moleküls im Liter gelöst enthält, wurden in einem 250 ccm Kolben mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die entstandene Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd (nach dem Zerfall der zuerst entstandenen Ueberchromsäure das Endproduct) mit 65 ccm möglichst Kohlensäure freier $33^1/_3$ %iger Natronlauge im Wasserbad von 60—70° C. erwärmt, bis die klare Lösung rein gelb geworden war. Dieselbe wurde solange gekocht, bis alles Wasserstoffsuperoxyd zersetzt war, dann mit Schwefelsäure 1 : 2 angesäuert und solange eben zum Sieden erhitzt, bis alle in der Natronlauge vorhanden gewesene Kohlensäure ausgetrieben war. Nach dem Erkalten bis auf 17,5° C. wurde mit verdünnter Schwefelsäure auf 250 ccm aufgefüllt. Je 20 ccm dieser Lösung gaben mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd im Azotometer zersetzt dasselbe Volumen Sauerstoff, das 20 ccm der sonst angewandten Dichromat-Lösung bei der gleichen Temperatur und demselben Barometerstand liefern. Da nun zu diesen Versuchen eine Dichromat-Lösung angewandt worden war, die in einem Liter $^1/_{10}$ des Molekular-Gewichtes des Dichromats gelöst enthielt und die reducirte und wieder oxydirte Lösung auf das zehnfache Volumen der angewandten Menge verdünnt worden war, so waren in dieser und der allgemein verwendeten Dichromat-Lösung gleich viel Chrom. Wie nun die Versuche ergaben, entwickelten gleiche Mengen der beiden Lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd gleiche Volumina Sauerstoff. Es musste somit bei der Oxydation alles Chromhydroxyd

in Chromsäure übergegangen sein. Die Methode ist in kurzer Zeit ausführbar und die Beendigung der Oxydation scharf zu erkennen.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Vers. No.	angewendete Menge Kalium-dichromat g	Temperatur °C.	Barometer auf 0° C. u. 760 mm reduc. mm	entw. Gas-volum ccm	Sauerstoff gef.: mg	Sauerstoff ber.: mg	Chromoxyd (Cr_2O_3) gef.: mg	Chromoxyd (Cr_2O_3) ber.: mg
1.	0,058936	17	727	20,2	25,48	25,54	30,49	30,56
2.	„	17	727	20,3	25,61	25,54	30,64	30,56
3.	„	17	727	20,25	25,55	25,54	30,57	30,56
4.	„	17	727	20,2	25,48	25,54	30,49	30,56

Nachdem die Oxydation des Chromhydroxyds mittels Wasserstoffsuperoxyd zu Chromsäure bei Gegenwart von Natronlauge sich als vollständig erwiesen hatte, wurden die Versuche auf die gasvolumetrische Bestimmung des Chromoxyds im Chromalaun sowie des Chromalauns selbst ausgedehnt. Angewandt wurde eine Lösung, die in einem Liter $^1/_{100}$ des Molekular-Gewichtes an reinem Chromalaun gelöst enthielt.

150 ccm derselben wurden mit 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm Natronlauge (1 : 2) in einem 250 ccm-Kolben versetzt, das Gemenge in einem Wasserbad von 60—70° C. solange erwärmt, bis die Lösung klar und rein gelb geworden war, d. h. bis alles Chromhydroxyd unter Bildung von chromsaurem Natron (Na_2CrO_4) in Chromsäure übergegangen war. Nach fünfzehn Minuten war die Oxydation beendet.

Dann wurde solange gekocht, bis alles überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zersetzt war. Hierauf wurde die Lösung mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Vertreibung der in der Natronlauge enthalten gewesenen Kohlensäure zum Sieden erhitzt. Auf 17,5° C. abgekühlt und mit Wasser auf 250 ccm

aufgefüllt wurden 50 resp. 30 ccm der Lösung mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

Versuche: 9,9728 g im Liter.

Lösung in 250 ccm: 0,442020 g Chromalaun ($Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$).

Vers. No.	angewendete Menge Chromalaun g	Temperatur °C.	Barometerstand reduc. mm	entw. Gasvolum ccm	Sauerstoff gef.: mg	Sauerstoff ber.: mg	Chromoxyd gef.: mg	Chromoxyd ber.: mg
1.	0,088404	14,5	723	29,5	37,44	38,30	44,80	45,83
2.	0,0530424	14,5	723	17,7	22,46	22,98	26,88	27,50
3.	„	15	723	18,0	22,79	22,98	27,27	27,50
4.	„	15	723	18,15	22,98	22,98	27,50	27,50
5.	„	15	723	18,1	22,91	22,98	27,42	27,50

Wie man ersieht, war bei allen angegebenen Versuchen die gasvolumetrische Bestimmung des Chromoxyds im Chromalaun eine genaue, so dass sich dieses Verfahren sehr wohl zur Bestimmung des Chromoxyds eignet.

Die Ausführung der Methode selbst ist aus dem Vorhergehenden bereits ersichtlich: Die chromoxydhaltige Flüssigkeit wird mit Natronlauge versetzt, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, dann das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Erhitzen verjagt und die erhaltene Chromsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd bestimmt.

Ebenso ergaben die gasvolumetrischen Bestimmungen des Chromoxyds im Chromeisenstein gute Resultate. Zuerst wurde zur Aufschliessung des Minerals das Verfahren von L. P. Kinnicutt und G. W. Patterson[1])

[1]) Journal of analytical chemistry 3, 132. Zeitschr. für anal. Chem. 29, 596.

angewandt, nach welchem 0,3 g des sehr fein gepulverten Chromeisensteins mit der zwanzigfachen Menge eines Gemisches von gleichen Theilen trocknen Natriumcarbonats und Baryumsuperoxyds im Platintiegel etwa eine halbe Stunde mit einer Bunsen'schen Flamme erhitzt wird. Die Zersetzung des Productes wurde anstatt mit Salzsäure mit Schwefelsäure vorgenommen, dann wurde mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction und mit 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt, um etwa reducirte Chromsäure wieder zu oxydiren. Das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Kochen zerstört und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und nach dem Austreiben der Kohlensäure die Chromsäure gasvolumetrisch bestimmt. Dieses Verfahren verlangt zwar nur halbstündiges Glühen; es wird aber unbequem durch den Umstand, dass beim Behandeln des Aufschlusses mit Säure immer durch das unzersetzt gebliebene Baryumsuperoxyd eine Reduction der Chromsäure eintritt, worauf dann diese wieder regenerirt werden muss. Das Dr. R. Kaiser'sche [1]) Verfahren, das diesen Mangel nicht besitzt und ebenso genaue Resultate wie das mit Baryumsuperoxyd giebt, wurde bei folgenden Analysen angewandt.

Unter Benutzung dieses Verfahrens werden 0,5 g des Minerals (auch mit 0,3 g wurden Versuche angestellt) mit 1 g calcinirter Soda und 1,5 g Kalkhydrat in einem offenen Platintiegel über einem Gasgebläse etwa eine Stunde unter fortwährendem Umrühren geglüht. Sobald die Aufschliessung vollendet ist, lässt man die zusammengesinterte Masse abkühlen und zieht sie mit Wasser im Wasserbad aus. Nachdem sich die Schmelze vom Tiegel abgelöst hatte, wurde abfiltrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 187.

Von der erhaltenen und nach dem Erkalten auf 200 resp. 250 ccm aufgefüllten Flüssigkeit wurden je 50 ccm mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd im Azotometer zersetzt. Die Anzahl der entwickelten Cubikcentimeter mit dem Faktor für Chromoxyd (siehe Tabelle) multiplicirt ergaben die in je 0,125 resp. 0,06 g Chromeisenstein enthaltene Menge Chromoxyd in Milligrammen.

Ausgeführte Versuche:

Lösung in 200 ccm : 0,5 g Chromeisenstein.

Vers. No.	angewendete Menge Chromeisenstein ccm	Temperatur °C.	Barometerstand reduc. mm	entw. Gasvolum ccm	Chromoxyd (Cr_2O_3) gef.: mg	Chromoxyd (Cr_2O_3) gef.: Procente	Gesammtmenge Chromoxyd in 200 ccm mg
1.	50 = 0,125 g	16	724	38,2	57,68	46,15	230,73
2.	„	16,5	724	38,4	57,85	46,28	231,40
3.	„	21	723	39,2	57,70	46,16	230,81

Lösung in 250 ccm : 0,3 g Chromeisenstein.

4.	50 = 0,06 g	17	728	18,3	27,67	46,12	138,35
5.	„	16,5	728	18,25	27,66	46,10	138,29
6.	„	16	728	18,3	27,80	46,31	139,00

Wie man sieht, hat die Bestimmungsmethode völlig übereinstimmende Resultate geliefert.

Das gasvolumetrische Verfahren eignet sich also, wie man aus sämmtlichen vorstehenden Versuchen ersieht, zur Bestimmung auch der geringsten Mengen Chromoxyd (Cr_2O_3) und Chromsäure (CrO_3). Es ist bei dem Verfahren jedoch stets zu beachten, dass die Gegenwart leicht oxydirbarer Substanzen, wie Weinsäure, Oxalsäure, Zucker, Alkohol und die Anwesenheit von Salpetersäure vermieden werden muss. Immerhin kann man, wenn nicht viel Salpetersäure zugegen ist, noch das Verfahren anwenden.

Zur einfachen Berechnung der Resultate wurde, wie schon Seite 54 bei der Chromsäure erwähnt, eine analoge Tabelle ausgearbeitet.

$1\ Cr_2O_3$ entspricht $2\ CrO_3$;

$2\ CrO_3$ geben $8\ O$, also

$8\ O = Cr_2O_3$.

$127{,}68 : 152{,}78 = 1{,}42908 : x$;

$x = 1{,}710016$.

Es ist also 1 ccm Sauerstoff bei 0° C. und 760 mm Barometerstand gleich 1,710016 mg Cr_2O_3.

Gewichte

der einem Cub.-Cent. Sauerstoff entsprechenden Menge (Cr_2O_3) Chromoxyd in Milligramm, falls das Volum des Sauerstoffs bei einem Barometerstand zwischen 700 und 770 mm und bei einer Temperatur zwischen 10° und 25° C. gemessen wurde.

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b-w)\ .\ 1{,}710016}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)}\right]$$

Barometer-stand mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg
700	1,500	1,493	1,486	1,480	1,473	1,466	1,459	1,452
702	1,504	1,497	1,491	1,484	1,477	1,470	1,463	1,457
704	1,508	1,502	1,495	1,488	1,481	1,475	1,468	1,461
706	1,513	1,506	1,499	1,492	1,486	1,479	1,472	1,465
708	1,517	1,510	1,503	1,497	1,490	1,483	1,476	1,469
710	1,521	1,515	1,508	1,501	1,494	1,487	1,480	1,473
712	1,526	1,519	1,512	1,505	1,499	1,492	1,485	1,478
714	1,530	1,523	1,516	1,510	1,503	1,496	1,489	1,482
716	1,534	1,528	1,521	1,514	1,507	1,500	1,493	1,486
718	1,539	1,532	1,525	1,518	1,511	1,504	1,497	1,490
720	1,543	1,536	1,529	1,523	1,516	1,509	1,502	1,495
722	1,547	1,541	1,534	1,527	1,520	1,513	1,506	1,499
724	1,552	1,545	1,538	1,531	1,524	1,517	1,510	1,503
726	1,556	1,549	1,542	1,535	1,528	1,521	1,515	1,507
728	1,560	1,554	1,547	1,540	1,533	1,526	1,519	1,512
730	1,565	1,558	1,551	1,544	1,537	1,530	1,523	1,516
732	1,569	1,562	1,555	1,548	1,541	1,534	1,527	1,520
734	1,573	1,567	1,560	1,553	1,546	1,539	1,531	1,524
736	1,578	1,571	1,564	1,557	1,550	1,543	1,536	1,529
738	1,582	1,575	1,568	1,561	1,554	1,547	1,540	1,533
740	1,586	1,580	1,573	1,566	1,558	1,551	1,544	1,537
742	1,591	1,584	1,577	1,570	1,563	1,556	1,548	1,541
744	1,595	1,588	1,581	1,574	1,567	1,560	1,553	1,545
746	1,599	1,593	1,585	1,578	1,571	1,564	1,557	1,550
748	1,604	1,597	1,590	1,583	1,576	1,568	1,561	1,554
750	1,608	1,601	1,594	1,587	1,580	1,573	1,565	1,558
752	1,612	1,605	1,598	1,591	1,584	1,577	1,570	1,563
754	1,617	1,610	1,603	1,596	1,588	1,581	1,574	1,567
756	1,621	1,614	1,607	1,600	1,593	1,586	1,578	1,571
758	1,626	1,618	1,611	1,604	1,597	1,590	1,582	1,575
760	1,630	1,623	1,616	1,608	1,601	1,594	1,587	1,579
762	1,634	1,627	1,620	1,613	1,605	1,598	1,591	1,584
764	1,639	1,631	1,624	1,617	1,610	1,603	1,595	1,588
766	1,643	1,636	1,628	1,621	1,614	1,607	1,600	1,592
768	1,647	1,640	1,633	1,626	1,618	1,611	1,604	1,596
770	1,652	1,644	1,637	1,630	1,623	1,615	1,608	1,601

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur vor
in Abzug (zur Reduction de

18° mg	19° mg	20° mg	21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	Barometer-stand mm
1,445	1,438	1,431	1,424	1,417	1,410	1,402	1,394	700
1,449	1,442	1,435	1,428	1,421	1,414	1,406	1,399	702
1,454	1,447	1,440	1,432	1,425	1,418	1,410	1,403	704
1,458	1,451	1,444	1,437	1,429	1,422	1,414	1,407	706
1,462	1,455	1,448	1,441	1,433	1,426	1,419	1,411	708
1,466	1,459	1,452	1,445	1,438	1,430	1,423	1,415	710
1,471	1,463	1,456	1,449	1,442	1,434	1,427	1,419	712
1,475	1,468	1,461	1,453	1,446	1,438	1,431	1,423	714
1,479	1,472	1,465	1,457	1,450	1,443	1,435	1,427	716
1,483	1,476	1,469	1,462	1,454	1,447	1,439	1,432	718
1,488	1,480	1,473	1,466	1,458	1,451	1,443	1,436	720
1,492	1,485	1,477	1,470	1,463	1,455	1,448	1,440	722
1,496	1,489	1,482	1,474	1,467	1,459	1,452	1,444	724
1,500	1,493	1,486	1,478	1,471	1,463	1,456	1,448	726
1,504	1,497	1,490	1,483	1,475	1,467	1,460	1,452	728
1,509	1,501	1,494	1,487	1,479	1,472	1,464	1,456	730
1,513	1,506	1,498	1,491	1,484	1,476	1,468	1,460	732
1,517	4,510	1,502	1,495	1,488	1,480	1,472	1,465	734
1,521	1,514	1,507	1,499	1,492	1,484	1,476	1,469	736
1,526	1,518	1,511	1,503	1,496	1,488	1,481	1,473	738
1,530	1,522	1,515	1,508	1,500	1,492	1,485	1,477	740
1,534	1,527	1,519	1,512	1,504	1,497	1,489	1,481	742
1,538	1,531	1,523	1,516	1,509	1,501	1,493	1,485	744
1,542	1,535	1,528	1,520	1,513	1,505	1,497	1,489	746
1,547	1,539	1,532	1,524	1,517	1,509	1,501	1,493	748
1,551	1,543	1,536	1,529	1,521	1,513	1,505	1,498	750
1,555	1,548	1,540	1,533	1,525	1,517	1,510	1,502	752
1,559	1,552	1,544	1,537	1,529	1,522	1,514	1,506	754
1,564	1,556	1,549	1,541	1,533	1,526	1,518	1,510	756
1,568	1,560	1,553	1,545	1,538	1,530	1,522	1,514	758
1,572	1,564	1,557	1,549	1,542	1,534	1,526	1,518	760
1,576	1,569	1,561	1,554	1,546	1,538	1,530	1,522	762
1,580	1,573	1,565	1,558	1,550	1,542	1,534	1,527	764
1,585	1,577	1,570	1,562	1,554	1,547	1,539	1,531	766
1,589	1,581	1,574	1,566	1,558	1,551	1,543	1,535	768
1,593	1,586	1,578	1,570	1,563	1,555	1,547	1,539	770

10—12° C. abgelesen wurde, 1 mm, bei 13—19° C. 2 mm, bei 20—25° C. 3 mm Barometer-Ablesung auf 0° C.).

IV. Theil.

Bestimmung der Schwefelsäure auf gasanalytischem Wege.

Die Schwefelsäure wurde bis jetzt am genauesten gewichtsanalytisch, in der Technik aber auch sehr oft, zwar etwas weniger genau, dafür aber um so schneller maassanalytisch bestimmt. Ersteres Verfahren erfordert ziemlich viel Zeit, letzteres ist für viele Fälle nicht genau genug. Das gewichtsanalytische erfordert grosse Sorgfalt, um genaue Resultate zu erzielen, weil das Baryumsulfat beim Ausfällen leicht fremde Stoffe mit in den Niederschlag reisst. Soll die Bestimmung genau und zuverlässig sein, so muss das geglühte Baryumsulfat nach dem Wägen noch mit verdünnter Salzsäure digerirt, abermals filtrirt, getrocknet, geglüht und gewogen werden.

Maassanalytisch sind viele Methoden in Vorschlag gebracht worden.

Die wichtigsten sind von Carl Mohr,[1]) Ad. Clemm,[2]) R. Wildenstein (erstes[3]) und zweites Verfahren[4]) und von Levol,[5]) Pappenheim[6]) und Schwarz.[7])

Letztere drei Methoden beruhen auf Ausfällung der Schwefelsäure durch titrirte Bleilösungen und werden in der Praxis wohl nie Verwendung finden, da Chlor-

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. 90, 165.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 122.

[3]) Ebd. I. 323.

[4]) Ebd. I. 432.

[5]) Bulletin de la société d'Encourag, Avril 1853; Journal für pract. Chem. 60, 384.

[6]) Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl. S. 411; Fresenius, Anl. z. quant. Anal. 4. Aufl. S. 285.

[7]) Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 392; Fresenius, Anl. z. quant. Anal. 6. Aufl. I. 392—97.

metalle, Salzsäure und neutrale Ammonsalze nicht zugegen sein dürfen. Angewendet wird fast nur die Titration mit Chlorbaryum in salzsaurer Lösung, die ziemlich genau ist (von R. Wildenstein, 2. Verfahren).

Bei den maassanalytischen Verfahren sind zwei oder mehr Normal-Lösungen nöthig, und in der Regel ist die Endreaction nicht deutlich zu erkennen.

Die im Folgenden beschriebene Methode ist ebenso genau als die gewichtsanalytische und in noch kürzerer Zeit auszuführen, als die bis jetzt bekannten maassanalytischen Methoden. Auch sehr geringe Mengen Schwefelsäure sind mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, so dass sich die Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser sehr gut eignen dürfte.

Die Methode ist eine indirecte, indem nicht die Schwefelsäure selbst, sondern eine ihr äquivalente Menge Chromsäure bestimmt wird.

Vermischt man nach Mohr[1]) eine $^1/_{10}$ Chlorbaryumlösung mit einem gleichen Volum $^1/_{10}$ einfach chromsaurem Kalium, so zersetzen sie sich vollständig. Das Filtrat ist weder gelb gefärbt von Chromsäure, noch giebt es mit Chlorbaryum einen Niederschlag. Ist aber durch ein neutrales schwefelsaures Salz zuerst ein Theil Baryum ausgefällt, und kommt nun die Lösung eines gleichen Volums $^1/_{10}$ einfach chromsaures Kalium hinzu, so wird nur ein Theil der Chromsäure als chromsaures Baryum gefällt, und genau so viel Chromsäure in Lösung bleiben, als der vorhanden gewesenen Schwefelsäure äquivalent ist. Man hat alsdann eine Flüssigkeit, in welcher alle Schwefelsäure verschwunden und

[1]) F. Mohr's Titrirmethode p. 346.

eine äquivalente Menge Chromsäure vorhanden ist. Filtrirt man, so lässt sich im Filtrat die Chromsäure durch Jodkalium und Schwefelsäure in Jod umsetzen, und dies mit $^1/_{10}$ Thiosulfat (in der Technik immer arsenige Säure) bestimmen.

Diese Methode wird sehr umständlich und zeitraubend, da man zwei resp. drei Normal-Lösungen nöthig hat.

Vor nicht langer Zeit bringt Launcelot W. Andrews[1]) eine maassanalytische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten in Vorschlag. Es ist die gleiche Methode, wie kurz vorher angegeben, nur vereinfacht. Er fällt die Schwefelsäure mit salzsaurer Baryumchromatlösung, entfernt das überschüssige Baryumchromat durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk, bei Gegenwart von Eisenoxyd-, Nickel- oder Zinksalzen mit Ammoniak, und bestimmt die an Stelle der Schwefelsäure in Lösung gebliebene Chromsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure im Filtrate durch Zersetzen mit Jodkalium und Titriren mit $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung, von welcher 1 ccm 2,662 mg SO_3 entspricht. Die Anwendung des kohlensauren Kalks bei Eisenoxyd-, Nickel- oder Zinksalzen verbietet sich deswegen, weil diese Salze mit einem Chromat und kohlensaurem Kalk gekocht basische Chromate bilden, aus welchen die Chromsäure durch Auswaschen nicht oder nur schwierig zu entfernen ist.

Auch diese Methode dürfte wegen der Umständlichkeit und der Jodtitrirung in der Praxis wenig Anklang finden.

Die gasvolumetrische Methode beruht im Ganzen auf demselben Prinzip, und kömmt das Baryumchromat

[1]) American chemical Journ. 11, 567; Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, 684; Chem. Centralblatt 1890, I., S. 495.

ebenfalls in salzsaurer Lösung zur Anwendung. Die Ausführung gelingt in kurzer Zeit und in einfacher Weise ohne titrirte Lösungen, und ist das Verfahren auch dann noch anwendbar, wenn das Andrewssche nicht mehr ausreichend ist (z. B. bei Gegenwart von Kupfersulfat oder anderen Körpern, welche Jod ausscheiden und die Jodtitrirung verhindern).

Die Methode ist anwendbar in Gegenwart von Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Zink-, Mangan-, Eisenoxyd-, Nickel-, Kobalt-, Silber- und Kupfersalzen.

Wie aus Theil I ersichtlich ist, darf die zu untersuchende schwefelsäurehaltige Flüssigkeit nicht zu viel überschüssige Salzsäure, nur sehr geringe Mengen Salpetersäure, nicht zu viel Nitrate und keine organischen, reducirenden Substanzen enthalten. Es darf nicht Phosphorsäure und nicht Wismuth zugegen sein, weil im ersteren Fall mit chromsaurem Baryt auch Baryumphosphat (und zwar als tertiäres Salz) gefällt wird und bei Gegenwart von Wismuth basisches Wismuthchromat.

Zu den Versuchen wurden reine Salze verwendet, nämlich Natrium-, Ammonium-, Kupfersulfat und Kali-Alaun, und hierbei wurde schliesslich folgendes Verfahren zur Schwefelsäure-Bestimmung eingehalten:

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wurde zunächst mit überschüssiger 3% salzsaurer Baryumchromatlösung in der Kälte gefällt, umgeschüttelt, nach ½ Stunde mit Ammoniak neutralisirt, auf ein bestimmtes Volumen (in der Regel 100 ccm) aufgefüllt und nach dem Umschütteln durch ein trockenes, doppeltes Faltenfilter filtrirt.

Hierbei setzt sich das Baryumchromat mit den Sulfaten in Baryumsulfat und Natrium-, resp. Ammonium-, resp. Kupferchromat etc. um, das überschüssige salz-

saure Baryumchromat fällt beim Neutralisiren aus und in Lösung befindet sich nur die der ursprünglich in Lösung gewesenen Schwefelsäure äquivalente Chromsäure (als Natrium- resp. Ammoniumchromat etc.).

Nach den Versuchen von Schweitzer[1]) und Meschezerski ist chromsaurer Baryt in chromsaures Ammon enthaltendem Wasser unlöslich, auch wenn derselbe Ammonsalze enthält, selbst dann, wenn das Ammoniak nur in solcher Menge vorhanden ist, dass nur Bichromat entsteht, aber keine freie Säure zugegen ist. Beim Filtriren ist ein doppeltes Filter von dichtem Papier anzuwenden, da der aus saurer Lösung mit Ammoniak gefällte chromsaure Baryt sehr fein vertheilt ist und gern mit durchs Filter geht. — Von dem Filtrat wurden 10 bis 50 ccm (je nach der Menge der Chromsäure) in das Gasentwickelungsgefäss des Azotometers gebracht, mit 10 bis 20 ccm verdünnter Schwefelsäure vermischt und die Chromsäure mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd auf die bereits beschriebene Weise bestimmt.

Hier ist zu bemerken, dass das käufliche „reinste" Baryumchromat stets mehr oder weniger[2]) Kalium- oder Ammoniumchromat eingeschlossen enthält. Es muss, bevor es angewendet werden darf, durch häufiges Auskochen und Auswaschen mit heissem Wasser von den hartnäckig zurückgehaltenen löslichen Chromaten befreit werden. Das noch feuchte Baryumchromat digerirt man mit 3,6 %iger Salzsäure, filtrirt den ungelöst bleibenden Rückstand und besitzt dann im Filtrat das zum Ausfällen der Schwefelsäure nöthige Reagenz. Diese 2—3 %ige salzsaure Baryumchromatlösung ver-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem., 29. Jahrg., p. 418.

[2]) Ebd., 29., 685 Anm.

ändert sich selbst nach $^1/_4$stündigem Kochen nicht. Sie entwickelte nach mehreren Versuchen nach dem Kochen genau so viel Sauerstoff wie vorher.

1 ccm Sauerstoff von 0° C. und 760^{mm} Barometerstand ist gleich 1,787636 mg SO_3.

Die Zahl 1,787636 ist aus folgenden Beobachtungen abgeleitet: Auf 1 Mol. Dichromat kommen 8 Atome Sauerstoff oder auf 1 Mol. Chromsäure 4 Atome Sauerstoff. Also kommen auf 1 Mol. SO_3 4 Atome Sauerstoff.

Es verhalten sich demnach:

$$4\,O : SO_3 = 1 \text{ ccm } O : x;$$
$$63{,}84 : 79{,}86 = 1{,}42908 : x;$$
$$x = 1{,}787636 \text{ mg } SO_3.$$

Folgende Versuche wurden angestellt:

1 ccm = 3,54525 mg Na_2SO_4 = 1,9965 mg SO_3.

1. Schwefelsäure-Versuch aus reinem, wasserfreien Natriumsulfat: $^1/_{20}$ Normal (3,54525 g Na_2SO_4 im Liter).

Vers. No.	angewendete Menge Na_2SO_4 $^1/_{20}$ N. L.	Temperatur	Barometerstand	entw. Gasvolum	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates		Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure)	
					gefunden:	berechn.:	gefunden:	berechn.:
	g	°C.	mm	ccm	mg	mg	mg	mg
1.	0,0354525	16	711	2,55 (in 10 ccm)	3,95	3,99	19,76 (in 50 ccm)	19,96
2.	„	16	711	2,6 (in 10 ccm)	4,03	3,99	20,15 (in 50 ccm)	19,96
3.	„	16	711	2,5 (in 10 ccm)	3,87	3,99	19,37 (in 50 ccm)	19,96
4.	„	18,5	718	7,9 (in 30 ccm)	12,22	11,98	20,37 (in 50 ccm)	19,96
5.	„	19	718	7,7 (in 30 ccm)	11,88	11,98	19,80 (in 50 ccm)	19,96
6.	„	16	718	3,8 (in 30 ccm)	5,95	5,99	19,82	19,96
7.	„	18,5	718	3,9 (in 30 ccm)	6,03	5,99	20,11	19,96
8.	„	18,5	718	3,8 (in 30 ccm)	5,88	5,99	19,60	19,96
9.	„	17	718	6,5 (in 50 ccm)	10,13	9,98	20,25	19,96

Vers. No.	angewendete Menge Na_2SO_4 $^1/_{20}$ N. L.	Temperatur	Barometerstand	entw. Gasvolum	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates		Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure)		
					gefunden:	berechn.:	gefunden:	berechn.:	
	g	°C.	mm	ccm	mg	mg	mg	mg	
10.	0,0354525	19	718	6,4 (in 50 ccm)	9,88	9,98	19,75	19,96	
11.	0,10635750	17	704	11,6 (in 30 ccm)	17,71	17,97	59,04	59,89	
12.	„	17,5	704	11,8 (in 30 ccm)	17,98	17,97	59,92	59,89	in der hitze g und nac
13.	„	17,5	704	19,6 (in 50 ccm)	29,86	29,95	59,72	59,89	Erkalte gefü
14.	„	18,5	711	11,7 (in 30 ccm)	17,92	17,97	59,72	59,89	in der hitze g über stehe
15.	„	18,5	711	11,8 (in 30 ccm)	18,07	17,97	60,23	59,89	lassen am an Morgen gefü
16.	„	18	711	19,5 (in 50 ccm)	29,93	29,95	59,86	59,89	
17.	„	19	711	11,8 (in 30 ccm)	18,02	17,97	60,08	59,89	
18.	„	19	711	11,8 (in 30 ccm)	18,02	17,97	60,08	59,89	
19.	„	19,5	711	19,6 (in 50 ccm)	29,87	29,95	59,73	59,89	
20.	„	17,5	712	19,5 (in 25 ccm)	30,05	29,95	60,10 (in 50 ccm)	59,89	
21.	„	18	712	19,6 (in 25 ccm)	30,12	29,95	60,25 (in 50 ccm)	59,89	
22.	„	19,5	711	23,6 (in 30 ccm)	35,96	35,94	59,93 (in 50 ccm)	59,89	
23.	0,21271500	17	712	23,2 (in 30 ccm)	35,84	35,94	119,48	119,79	
24.	„	15,5	718	22,9 (in 30 ccm)	35,92	35,94	119,73	119,79	
25.	„	15,5	718	22,8 (in 30 ccm)	35,76	35,94	119,21	119,79	
26.	„	16	718	22,9 (in 30 ccm)	35,84	35,94	119,46	119,79	
27.	„	16,5	712	38,6 (in 50 ccm)	59,77	59,89	119,54	119,79	
28.	„	17	712	38,6 (in 50 ccm)	59,64	59,89	119,27	119,79	
29.	„	15	718	38,0 (in 50 ccm)	59,74	59,89	119,47	119,79	
30.	„	16	718	38,2 (in 50 ccm)	59,78	59,89	119,56	119,79	

Alle Schwefelsäure-Versuche wurden, wie oben erwähnt, kalt gefällt, mit Ausnahme von No. 11–16 incl.

1 ccm = 3,2961 mg $(NH_4)_2SO_4$ = 1,9965 mg SO_3.

2. Schwefelsäure-Versuch aus reinem (bei 100° C. getrocknet.) Ammoniumsulfat: $^1/_{20}$ Normal (3,2961 g $(NH_4)_2SO_4$ im Liter).

Vers. No.	angewendete Menge $(NH_4)_2SO_4$ $^1/_{20}$ N. L. g	Temperatur °C.	Barometerstand mm	entw. Gasvolum ccm	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates		Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure)	
					gefunden: mg	berechn.: mg	gefunden: mg	berechn.: mg
1.	0,098883	16,5	719	7,6 (in 10 ccm)	11,88	11,98	59,42 (in 50 ccm)	59,89
2.	„	16,5	719	7,7 (in 10 ccm)	12,04	11,98	60,20 (in 50 ccm)	59,89
3.	„	16,5	719	7,6 (in 10 ccm)	11,88	11,98	59,42 (in 50 ccm)	59,89
4.	„	16,5	719	19,2 (in 25 ccm)	30,02	29,95	60,05 (in 50 ccm)	59,89
5.	„	16,5	719	19,0 (in 25 ccm)	29,71	29,95	59,42 (in 50 ccm)	59,89
6.	0,197766	17	720	23,0 (in 30 ccm)	35,93	35,94	119,75	119,79
7.	„	16,5	719	38,2 (in 50 ccm)	59,74	59,89	119,47	119,79
8.	„	17	720	38,0 (in 50 ccm)	59,36	59,89	118,71	119,79
9.	„	16,5	719	38,4 (in 50 ccm)	60,05	59,89	120,10	119,79

Das neutrale Ammoniumsulfat ist bei seiner grossen Krystallisationsfähigkeit leicht chemisch rein zu erhalten, hat kein Krystallwasser, lässt sich ohne Zersetzung bei 100° C. trocknen und ist nicht hygroskopisch. Eigenschaften, die dasselbe als Grundlage für die Bereitung von Normal-Lösungen besonders geeignet machen.

1 ccm = 6,22 mg CuSO4 + 5 aq. = 1,9965 mg SO_3.

3. Schwefelsäure-Versuch aus reinem, krystallisirten Kupfersulfat: $^1/_{20}$ Normal (6,22 g $CuSO_4$ + 5 H_2O im Liter).

Vers. No.	angewendete Menge $CuSO_4$ + 5 aq., $^1/_{20}$ N. L.	Temperatur	Barometerstand	entw. Gasvolum	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates		Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure)	
					gefunden:	berechn.:	gefunden:	berechn.:
	g	°C.	mm	ccm	mg	mg	mg	mg
1.	0,18660	18	718	7,8 (in 10 ccm)	12,10	11,98	60,49 (in 50 ccm)	59,89
2.	„	17,5	718	19,1 (in 25 ccm)	29,69	29,95	59,38 (in 50 ccm)	59,89
3.	„	19	718	19,6 (in 25 ccm)	30,24	29,95	60,48 (in 50 ccm)	59,89
4.	0,37320	18	718	23,4 (in 30 ccm)	36,29	35,94	120,98	119,79
5.	„	18	718	38,4 (in 50 ccm)	59,56	59,89	119,12	119,79
6.	„	18,5	718	38,4 (in 50 ccm)	59,04	59,89	118,81	119,79

Bei Flüssigkeiten mit Kupfersulfat muss soviel Ammoniak zugesetzt werden, bis der anfänglich entstehende chocoladenbraune Niederschlag sich wieder gelöst hat. Man füllt das Mess-Kölbchen anstatt mit Wasser mit Ammoniak zur Marke auf und wendet zur Bestimmung nach der Neutralisation des Ammoniaks noch 10 ccm Schwefelsäure an.

100 ccm = 337,51 mg SO_3.

4. Schwefelsäure-Versuch aus reinem Kali-Alaun.

Lösung: 1 g $K_2Al_2(SO_4)_4$ + 24 aq. in 100 ccm Wasser.

Vers. No.	angewendete Menge $K_2Al_2(SO_4)_4$ + 24 aq.	Temperatur	Barometerstand	entw. Gasvolum	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates		Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure)	
					gefunden:	berechn.:	gefunden:	berechn.:
	g	°C.	mm	ccm	mg	mg	mg	mg
1.	0,300	15	727	18,9 (in 30 ccm)	30,18	30,37	100,61	101,25
2.	„	17	727	32,1 (in 50 ccm)	50,65	50,62	101,31	101,25
3.	„	17	727	32,0 (in 50 ccm)	50,50	50,63	100,99	101,25

5. Versuche bei Gegenwart verschiedener Metalle.

Die Versuche mit Ammoniumsulfat wurden, da letzteres Salz als bestes Ausgangsmaterial für die Schwefelsäure-Bestimmung dient, bei Gegenwart von Eisenoxyd-, Magnesiumoxyd-, Calciumoxyd-, Zinkoxyd-, Nickeloxydul- und Manganoxydulsalzen wiederholt, um die Methode auch bei Anwesenheit dieser Salze festzustellen.

Schwefelsäure-Versuch aus reinem Ammoniumsulfat: $^1/_{20}$ Normal.

Vers. No.	angewendete Menge $(NH_4)_2SO_4$ g	Temperatur °C.	Barometerstand mm	entw. Gasvolum ccm	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates gefunden: mg	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates berechn.: mg	Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure) gefunden: mg	Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure) berechn.: mg	Bei Gegenwart von
1.	0,098883	16	729	13,7 (in 20 ccm)	21,79	21,78	59,92 (in 55 ccm)	59,89	
2.	„	14	730	10,2 (in 15 ccm)	16,39	16,33	60,10 (in 55 ccm)	59,89	5 ccm $FeCl_3$-Lösung (9,95 g Fe im Liter) 49,75 mg Fe.
3.	„	14	730	10,1 (in 15 ccm)	16,23	16,33	59,51 (in 55 ccm)	59,89	
4.	0,197766	15	729	22,5 (in 30 ccm)	35,93	35,94	119,77	119,79	
5.	„	15,5	729	37,6 (in 50 ccm)	59,92	59,89	119,83	119,79	
1.	0,098883	16	729	10,2 (in 15 ccm)	16,22	16,33	59,48 (in 55 ccm)	59,89	
2.	„	15	730	13,6 (in 20 ccm)	21,75	21,78	59,80 (in 55 ccm)	59,89	5 ccm 10 % Cobaltnitratlösung = 0,5 g Cobalt. nitr.
3.	0,197766	16	729	22,6 (in 30 ccm)	35,94	35,94	119,82	119,79	
4.	„	17	729	37,8 (in 50 ccm)	59,82	59,89	119,64	119,79	
1.	0,197766	15	729	22,5 (in 30 ccm)	35,93	35,94	119,77	119,79	
2.	„	16	729	22,6 (in 30 ccm)	35,94	35,94	119,82	119,79	5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.
3.	„	17	729	37,85 (in 50 ccm)	59,90	59,89	119,80	119,79	
4.	„	16	729	37,7 (in 50 ccm)	59,96	59,89	119,92	119,79	

Schwefelsäure-Versuch aus reinem Ammoniumsulfat: $^1/_{20}$ Normal.

Vers. No.	angewendete Menge $(NH_4)_2SO_4$ g	Temperatur °C.	Barometerstand mm	entw. Gasvolum ccm	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates gefunden: mg	Schwefelsäure (SO_3) in einem Theil des Filtrates berechn.: mg	Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure) gefunden: mg	Schwefelsäure in 100 ccm der Flüssigkeit (Gesammt-Schwefelsäure) berechn.: mg	Bei Gegenw von
1.	0,197766	18,5	724	23,0 (in 30 ccm)	35,88	35,94	119,60	119,79	5 ccm 10 % Mg Cl
2.	„	16,5	729	37,8 (in 50 ccm)	59,97	59,89	119,94	119,79	Lösung 0,5 $MgCl_2 + 6H_2$
1.	0,197766	16	729	22,5 (in 30 ccm)	35,79	35,94	119,29	119,79	5 ccm $CaCl_2$-Lösun
2.	„	16	729	22,6 (in 30 ccm)	35,94	35,94	119,82	119,79	(1,5 : 200,0
3.	„	16,5	729	37,7 (in 50 ccm)	59,81	59,89	119,62	119,79	37,5 mg $CaCl_2 + 6$ a
1.	0,197766	15	729	22,5 (in 30 ccm)	35,93	35,94	119,77	119,79	5 ccm 10 % Zn Cl
2.	„	16	729	37,6 (in 50 ccm)	59,80	59,89	119,60	119,79	Lösung.
1.	0,197766	17	728	22,7 (in 30 ccm)	35,87	35,94	119,55	119,79	
2.	„	17	728	22,8 (in 30 ccm)	36,02	35,94	120,08	119,79	5 ccm 10 % Ni Cl Lösung — 0,5
3.	„	17	728	37,9 (in 50 ccm)	59,88	59,89	119,76	119,79	$NiCl_2 + 6$ a
1.	0,098883	16	722	7,6 (in 10 ccm)	11,96	11,98	59,81 (in 55 ccm)	59,89	5 ccm 10 % Mn Cl
2.	„	16	722	22,7 (in 30 ccm)	35,73	35,94	59,55 (in 55 ccm)	59,89	Lösung — 0,5 $MnCl_2 + H_2$

Aus den zahlreichen Versuchen kann man ersehen, dass die gasanalytische Bestimmung der Schwefelsäure sich sehr wohl anwenden lässt.

Selbstverständlich eignet sich das gasvolumetrische Verfahren auch zur Bestimmung der gewöhnlichen und der rauchenden Schwefelsäure. Zur Bestimmung der letzteren wägt man in der von Clemens

Winkler[1]) angegebenen Hahnröhre 2 g verflüssigte, rauchende Schwefelsäure ab, verdünnt nach dem Ausfliessenlassen in Wasser mit der nöthigen Vorsicht auf 1000 ccm, schüttelt um und verwendet von der Lösung je 50 ccm zur Schwefelsäure-Bestimmung. Diese 50 ccm werden in einem 100 ccm fassenden Mess-Kölbchen mit 20 ccm 3 %iger salzsaurer Baryumchromatlösung bei Gegenwart von 3 % Salzsäure in der Kälte gefällt, nach halbstündigem Stehen mit Ammoniak neutralisirt, auf 100 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein doppeltes Faltenfilter filtrirt. 60 ccm der Lösung wurden mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd im Azotometer zersetzt.

Weiter lässt sich die Schwefelsäure-Bestimmung bei der Pottasche verwenden und wurden ganz übereinstimmende Resultate im Vergleich mit der Gewichtsanalyse, die als Controlbestimmung diente, erzielt.

Mit dem „Leopoldshaller Kaïnit" wurden folgende Analysen ausgeführt:

Gewichtsanalyse:

Es wurde zunächst die Schwefelsäure mit peinlichster Gewissenhaftigkeit gewichtsanalytisch bestimmt.

Zwei nebeneinander gemachte Analysen mit je 0,3 g Kaïnit gaben folgende Resultate:

Angew.: 0,3 g Kaïnit. Gef.: 0,2185 g und 0,2184 g $BaSO_4$.

0,2185 g $BaSO_4$ entsprechen 0,075 g SO_3.

In 0,3 g Kaïnit sind 0,075 g SO_3 enthalten.

Es ergiebt sich also folgende Gleichung:

$$0{,}3 : 0{,}075 = 100 : x;\ x = 25\ \%\ SO_3.$$

Demnach sind im Kaïnit 25 % SO_3.

[1]) Cl. Winkler, pract. Uebungen in der Maassanalyse p. 57.

Gasanalytische Bestimmung des Leopoldshaller Kaïnit:

1 g Kaïnit wurde in heissem Wasser mit Hülfe von wenig Salzsäure gelöst, mit 60 ccm Baryumchromatlösung gefällt, nach einer halben Stunde mit Ammoniak neutralisirt, auf 100 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt, filtrirt und je 10, 20 resp. 30 ccm dieser Lösung mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure und 5 resp. 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd im Azotometer zersetzt.

Aus den folgenden Versuchen lässt sich der Grad der Genauigkeit ermessen, der durch die beschriebene Methode erreichbar ist:

Vers. No.	angewendete Menge Kaïnit g	Temperatur °C.	Barometerstand mm	entw. Gasvolum ccm	Schwefelsäure (SO_3) gef.: mg	Gesammt-Schwefelsäure mg	Procente SO_3	Mittel der gefundenen Werthe.
1.	0,100	16	723	15,85	24,99	249,87	24,99	24,9988 %
2.	„	16	723	15,8	24,91	249,09	24,91	
3.	„	16	723	15,9	25,06	250,66	25,06	
4.	0,200	16	723	31,7	49,97	249,87	24,99	
5.	„	16	723	31,8	50,13	250,66	25,07	
6.	0,300	16	723	47,5	74,88	249,61	24,96	
7.	„	16	723	47,6	75,04	250,14	25,01	

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde eine ganz ähnliche Tabelle wie bei der Chromsäure und dem Chromoxyd ausgerechnet.

Diese Tabelle giebt die Gewichte Schwefelsäure (SO_3) an, welche einem Cubikcentimeter Sauerstoff bei den gewöhnlichen Temperaturen und Luftdruckverhältnissen entsprechen.

Um aus dem abgelesenen Volumen Sauerstoff sogleich das Gewicht der Schwefelsäure (SO_3) zu erfahren, ist also nur eine Multiplication nöthig.

Wurden z. B. bei 17 ° Temperatur und 725 mm Barometerstand 10 ccm Gas entwickelt, so ist die

gesuchte Menge Schwefelsäure $10 \times 1{,}5735$ mg gleich 15,735 mg.

Man kann aber die Tabelle auch noch in anderer Weise verwenden, wenn man jede Rechnung bei Ausführung der Analyse vermeiden und die Procente SO_3 gleich an der Bürette ablesen will. Liest man nämlich kurz vor dem Beginn der Analyse Barometerstand und Temperatur ab, wägt die 100fache Menge der Zahl ab, welche unter der betreffenden Rubrik in der Tabelle steht, so ergiebt die abgelesene Menge Sauerstoff sofort die Gewichtsprocente SO_3. Z. B. wäre abzuwägen bei 720 mm und 10° C. 161,3 mg der entsprechenden Substanz. Entwickelten sich bei der Analyse 25 ccm Sauerstoff, so enthielt dieselbe 25 % SO_3.

Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, dass der betreffende Chromsäure-Niederschlag ausgewaschen wird. Will man dagegen in der Weise verfahren, wie oben angegeben ist, so hat man eben eine entsprechende grössere Menge zur Analyse abzuwägen.

Gewichte

der einem Cub.-Cent. Sauerstoff entsprechenden Menge Schwefelsäure (SO_3) in Milligramm, falls das Volum des Sauerstoffs bei einem Barometerstand zwischen 700 und 770 mm und bei einer Temperatur zwischen 10° und 25° C. gemessen wurde.

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b-w) \,.\, 1{,}787636}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)}\right]$$

Barometer-stand mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg
700	1,568	1,561	1,554	1,547	1,540	1,533	1,525	1,518
702	1,572	1,565	1,558	1,551	1,544	1,537	1,530	1,523
704	1,577	1,570	1,563	1,556	1,549	1,542	1,534	1,527
706	1,581	1,574	1,567	1,560	1,553	1,546	1,539	1,532
708	1,586	1,579	1,572	1,565	1,558	1,550	1,543	1,536
710	1,590	1,583	1,576	1,569	1,562	1,555	1,548	1,540
712	1,595	1,588	1,581	1,574	1,567	1,559	1,552	1,545
714	1,599	1,592	1,585	1,578	1,571	1,564	1,557	1,549
716	1,604	1,597	1,590	1,582	1,575	1,568	1,561	1,554
718	1,609	1,601	1,594	1,587	1,580	1,572	1,565	1,558
720	1,613	1,606	1,599	1,592	1,584	1,577	1,570	1,562
722	1,618	1,610	1,603	1,596	1,589	1,582	1,574	1,567
724	1,622	1,615	1,608	1,601	1,593	1,586	1,579	1,571
726	1,627	1,619	1,612	1,605	1,598	1,590	1,583	1,576
728	1,631	1,624	1,617	1,610	1,602	1,595	1,588	1,580
730	1,636	1,629	1,621	1,614	1,607	1,599	1,593	1,585
732	1,640	1,633	1,626	1,619	1,611	1,604	1,597	1,589
734	1,645	1,638	1,630	1,623	1,616	1,608	1,601	1,594
736	1,649	1,642	1,635	1,628	1,620	1,613	1,605	1,598
738	1,654	1,647	1,639	1,632	1,625	1,617	1,610	1,602
740	1,658	1,651	1,644	1,637	1,629	1,622	1,614	1,607
742	1,663	1,656	1,648	1,641	1,634	1,626	1,619	1,611
744	1,668	1,660	1,653	1,645	1,638	1,631	1,623	1,616
746	1,672	1,665	1,657	1,650	1,643	1,635	1,628	1,620
748	1,677	1,669	1,662	1,654	1,647	1,640	1,632	1,625
750	1,681	1,674	1,666	1,659	1,651	1,644	1,636	1,629
752	1,686	1,678	1,671	1,664	1,656	1,649	1,641	1,634
754	1,690	1,683	1,675	1,668	1,660	1,653	1,645	1,638
756	1,695	1,687	1,680	1,672	1,665	1,658	1,650	1,642
758	1,699	1,692	1,684	1,677	1,669	1,662	1,654	1,647
760	1,704	1,696	1,689	1,681	1,674	1,666	1,659	1,651
762	1,708	1,701	1,693	1,686	1,678	1,671	1,663	1,655
764	1,713	1,705	1,698	1,690	1,683	1,675	1,668	1,660
766	1,717	1,710	1,702	1,695	1,687	1,680	1,672	1,664
768	1,722	1,715	1,707	1,699	1,692	1,684	1,676	1,669
770	1,727	1,719	1,711	1,704	1,696	1,689	1,681	1,673

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von
in Abzug (zur Reduction der

18° mg	19° mg	20° mg	21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	Barometer-stand mm
1,511	1,503	1,496	1,489	1,481	1,474	1,466	1,458	700
1,515	1,508	1,501	1,493	1,485	1,478	1,470	1,462	702
1,520	1,512	1,505	1,497	1,490	1,482	1,474	1,467	704
1,524	1,517	1,509	1,502	1,494	1,486	1,478	1,471	706
1,529	1,521	1,514	1,506	1,498	1,491	1,483	1,475	708
1,533	1,525	1,518	1,511	1,503	1,495	1,487	1,479	710
1,537	1,530	1,522	1,515	1,507	1,499	1,492	1,484	712
1,542	1,534	1,527	1,519	1,512	1,504	1,496	1,488	714
1,546	1,539	1,531	1,524	1,516	1,508	1,500	1,492	716
1,551	1,543	1,536	1,528	1,520	1,512	1,505	1,497	718
1,555	1,547	1,540	1,532	1,525	1,517	1,509	1,501	720
1,559	1,552	1,544	1,537	1,529	1,521	1,513	1,505	722
1,564	1,556	1,549	1,541	1,533	1,526	1,518	1,510	724
1,568	1,561	1,553	1,546	1,538	1,530	1,522	1,514	726
1,573	1,565	1,558	1,550	1,542	1,534	1,526	1,518	728
1,577	1,569	1,562	1,554	1,546	1,539	1,531	1,523	730
1,582	1,574	1,566	1,559	1,551	1,543	1,535	1,527	732
1,586	1,578	1,571	1,563	1,555	1,547	1,539	1,531	734
1,590	1,583	1,575	1,567	1,559	1,552	1,544	1,535	736
1,595	1,587	1,580	1,572	1,564	1,556	1,548	1,540	738
1,599	1,591	1,584	1,576	1,568	1,560	1,552	1,544	740
1,604	1,596	1,588	1,580	1,573	1,564	1,556	1,548	742
1,608	1,600	1,593	1,585	1,577	1,569	1,561	1,553	744
1,613	1,605	1,597	1,589	1,581	1,573	1,565	1,557	746
1,617	1,609	1,601	1,594	1,586	1,578	1,569	1,561	748
1,621	1,613	1,606	1,598	1,590	1,582	1,574	1,566	750
1,626	1,618	1,610	1,602	1,594	1,586	1,578	1,570	752
1,630	1,622	1,615	1,607	1,599	1,591	1,582	1,574	754
1,634	1,627	1,619	1,611	1,603	1,595	1,587	1,578	756
1,639	1,631	1,623	1,615	1,607	1,599	1,591	1,583	758
1,643	1,635	1,628	1,620	1,612	1,604	1,596	1,587	760
1,648	1,640	1,632	1,624	1,616	1,608	1,600	1,592	762
1,652	1,644	1,636	1,628	1,620	1,612	1,604	1,596	764
1,656	1,649	1,641	1,633	1,625	1,617	1,608	1,600	766
1,661	1,653	1,645	1,637	1,629	1,621	1,613	1,604	768
1,666	1,658	1,650	1,642	1,633	1,625	1,617	1,609	770

10—12° C. abgelesen wurde, 1 mm, bei 13—19° C. 2 mm, bei 20—25° C. 3 mm Barometer-Ablesung auf 0° C.).

Druck von J. J. Augustin in Glückstadt.